1.3 — Escolha do par de conectivas conjugadas, aplicável ao grafo dado

a) Grafos totalmente ordenados;
b) Grafos parcialmente ordenados;
c) Verificação das diversas propriedades;
d) Resumo e conclusão de 1.3.

2.º Capítulo

OPERAÇÕES SOBRE CONJUNTOS VAGOS DEFINIDOS NUM RETICULADO INTEIRO

2.1 — Reunião/Intersecção de dois ou mais conjuntos vagos.
2.2 — Composição de Relações Vagas.
2.3 — Complementar dum Conjunto Vago.

3.º Capítulo

DESCRIÇÃO DOS DIVERSOS BLOCOS DO PROGRAMA

3.1 — Fluxogramas;.
3.2 — Introdução do algoritmo para teste da existência de circulações.
3.3 — Anexos

4.º Capítulo

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DO PROGRAMA

1.º Capítulo

CARACTERIZAÇÃO DO CONJUNTO ONDE UMA RELAÇÃO DE ORDEM FOI IMPOSTA [1]

1.1 — Introdução

Seja dado um conjunto suporte $\Omega = \{1, 2, 3, \ldots M\}$ com Card $(\Omega) = M$.

Seja IG a matriz quadrada $m \times m$ que descreve o grafo da estrutura ordenada $(\Omega, >)$, com elementos inteiros, obtidos a partir da seguinte aplicação:

$$g : \Omega^2 \longrightarrow \{0,1\}$$

$$\forall (\omega_1, \omega_2) \in \Omega^2, g(\omega_1 \omega_2) = \begin{cases} 0 <= \text{não existe o arco } \omega_1 \longrightarrow \omega_2 \\ 1 <= \text{existe o arco } \omega_1 \longrightarrow \omega_2 \end{cases}$$

Define-se ainda uma matriz $\chi \equiv \left[x_{ij} \right]_{m \times m}$ tal que

$\chi = IG + I$ onde I é a matriz identidade, e ainda o conjunto G definido por:

$$G = \{(\omega_1, \omega_2) \Omega^2 \mid g(\omega_1, \omega_2) = 1\}$$

1.2 — Verificação das propriedades do grafo

a) Existência e unicidade de ínfimo e supremo

Ínfimo definido pela condição

$$\exists \underset{k \in \Omega}{1} : \sum_{j=1}^{M} g(k, j) = 0$$

Supremo definido pela condição

$$\exists \underset{k \in \Omega}{1} : \sum_{i=1}^{M} g(i, k) = 0$$

b) Existência de circulação

b.1 — Circulação do tipo (i, i) (Reflexiva)

Deve-se verificar $g(i, i) = 0, \forall_{i \in \Omega}$

Fig. 1

b.2 — Circulação do tipo (i, j), (j, i) (Simétrica)

Deve-se verificar:

$$i \neq j \wedge g(i, j) =$$
$$= 1 => g(j, i) = 0, \forall_{(i, j) \in \Omega^2}$$

Fig. 2

A maneira prática de verificar esta condição é utilizar a sua negação dada por:

$$\exists_{(i,\,j)\in\Omega^2} : (i \neq j \wedge g(i, j) = 1) \wedge g(j, i) \neq 0$$

b.3 — Circulação do tipo cadeia
(i, j, k, ..., m, n, i)
(Anti-transitiva)

Deve-se verificar:

$$g(i, j) = 1 \wedge g(j, k) =$$
$$= 1 \wedge \ldots \wedge g(m, n) = 1 \Rightarrow$$
$$\Rightarrow g(n, i) =$$
$$= 0, \forall_{(i,\,j,\,\ldots\,m,\,n)\in\Omega^p}$$

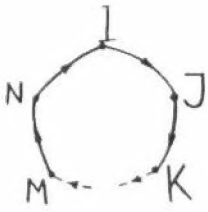


Fig. 3

onde p designa o número de pontos.

Tal como na verificação de b.2, não se testou directamente esta condição.

A sua verificação para todos os pontos do grafo exigiria a utilização dum espaço de memória demasiado vasto, de modo a cobrir todas as combinações possíveis.

O método seguido consiste em, partindo do ínfimo, verificar, subindo ao longo do grafo, da existência de pontos donde partam «caminhos» cujos pontos terminais não sejam o ínfimo. Esta operação faz-se até atingir o supremo. Veja-se o 3.º capítulo para análise do fluxograma respectivo.

c) Existência de ramificação

Para um dado nó K:

Verifica-se a existência de arcos que partam de K através da condição:

$$g(k, j) = 1, \; j = 1, \ldots, M$$

definindo-se $C_k = \mathrm{Card}(\{j \in \Omega : g(k, j) = 1\})$.

Há ramificações se $C_k \geqslant 2$
Há unicidade de caminhos se $C_k = 1$
K é o ínfimo do grafo se $C_k = 0$.

O grafo diz-se totalmente ordenado quando se verificar a condição:

$$C_k \leqslant 1, \forall_{k\in\Omega}$$

Esta verificação faz-se partindo do supremo, até atingir o ínfimo, e à medida que se desce no grafo são construídos dois vectores que, no caso de grafos totalmente ordenados, são utilizados no cálculo do Máx/Min dum conjunto de pontos.

São eles AUX (i) que contém os elementos do grafo ordenados segundo a relação de ordem imposta, e INVAUX (i) que representa a aplicação inversa da que é definida por AUX (i).

Exemplo:

Supremo ≡ V
> ≡ >

AUX (1) = V
INVAUX (V) = 1

d) Resumo e conclusão de 1.2

Podem-se descrever as sucessivas verificações de propriedades do seguinte modo:

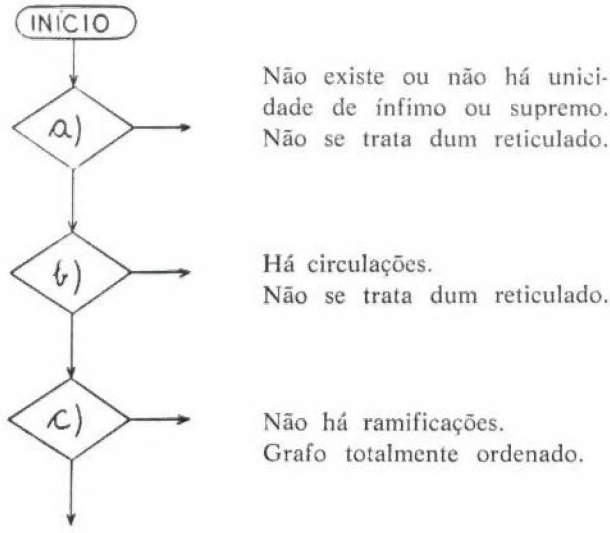


Fig. 4

1.3 — *Escolha do par de conectivas conjugadas, aplicável ao grafo dado*

Vejamos agora quais as propriedades de que os pares de conectivas,

(Máx, Min) $\equiv (\psi, \phi)$ e
(Sup, Inf.) $\equiv (\nabla, \triangle)$, gozam para os seguintes tipos de grafos, que são os mais comuns e que esgotam as aplicações correntes.

a) Grafos totalmente ordenados

Neste tipo de grafos as conectivas (ψ, ϕ) confundem-se com $(\nabla, \triangle)$ pois quaisquer dois pontos são comparáveis entre si.

No entanto o cálculo do Máx/Min torna-se mais rápido fazendo uso dos vectores AUX (i) e INVAUX (i) já referidos.

Fazendo corresponder a cada tipo de grafo um valor diferente duma variável do programa (RETIC), pode-se identificar o tipo de conectivas a utilizar com o fim de se obter maior rapidez de cálculo. Ao mesmo tempo podem-se inferir certas propriedades comuns a todos os reticulados dum dado tipo.

Dentro dos grafos totalmente ordenados podemos ter:

a_1) Tipo RETIC 1 (M=2)

RETIC = 1

M = 2

$(\{0, 1\}, \psi, \phi)$ é o Reticulado de Bool já estudado na Bibliografia referida.

Fig. 5

Os conjuntos vagos definidos sobre este reticulado degeneram em conjuntos usuais.

a_2) Tipo RETIC 2 (M > 2)

RETIC = 2

M > 2

É imediato por simples observação verificar as seguintes propriedades:

(a) — Existência e unicidade de Ínfimo e Supremo do grafo
(b) — Fecho
(c) — Unicidade no resultado
(d) — Idempotência
(e) — Comutatividade
(f) — Associatividade
(g) — Transitividade
(h) — Absorvência
(i) — Distributividade de ψ em relação a ϕ e de ϕ em relação a ψ

Fig. 6

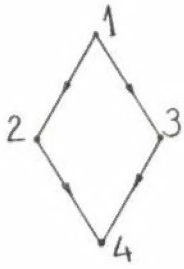
(j) — Não complementaridade para todos os pontos à excepção do ínfimo e do supremo que são sempre complementares.

b) Grafos parcialmente ordenados

Neste tipo de grafos já não se verifica a propriedade de fecho para as conectivas (ψ, ϕ) pois há elementos que não são comparáveis entre si.

Também dentro deste tipo podemos ter:

b_1) Tipo RETIC 3 (M=4)



RETIC = 3

M = 4

Note-se que no caso do grafo da fig. 7 não existe ψ (2, 3) mas podemos ter ∇ (2, 3) = =1, e $\triangle$ (2, 3)=4.

Fig. 7

São verificadas as seguintes propriedades:

(a) — Existência e unicidade de ínfimo e supremo
(b) — Fecho
(c) — Unicidade no resultado
(d) — Idempotência
(e) — Comutatividade

(f) — Associatividade
(g) — Transitividade
(h) — Absorvência
(i) — Distributividade de ∇ em relação a $\triangle$ e de $\triangle$ em relação a ∇.
(j) — Complementaridade de todos os pontos:

$$\nabla (2, 3) = 1 \ , \ \triangle (2, 3) = 4$$

$$\nabla (4, 1) = 1 \ , \ \triangle (1, 4) = 4$$

b_2) Tipo RETIC 4 (M>4)

RETIC = 4
M > 4

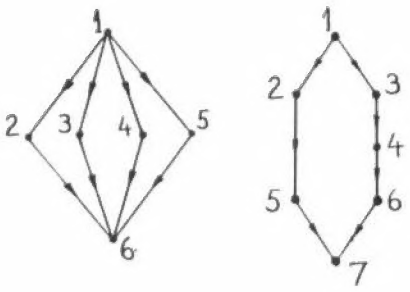


Fig. 8

Qualquer destes grafos pode ser a reunião de diversos ramos totalmente ordenados com 3 ou mais elementos e com um mesmo supremo e ínfimo.

b2.1 — Reservando para o caso do Reticulado de Zadeh o termo «involução» que designa a diferença de um dado elemento para o supremo, define-se pseudo-complementar de x, como o (ou os) elementos (s) y tal que se tenha:

$$\nabla (x, y) = V \wedge \triangle (x, y) = 0$$

Onde V designa o supremo e 0 o ínfimo do reticulado.

Não se exige portanto a unicidade.

A multiplicidade de pontos pseudo-complementares dum dado ponto K, é função do número de ramos do grafo que não incluem o ponto K, e do número de pontos existentes em cada um desses ramos.

Qualquer dos reticulados da figura 8 verifica a condição:

$$\forall_{x \in \Omega}, \exists_{y \in \Omega} : \nabla (x, y) = V \wedge \triangle (x, y) = 0$$

Um reticulado que goze desta propriedade, diz-se pseudo-complementado.

b2.2 — A propriedade da distributividade poderá ser verificada ou não (por exemplo o grafo da fig. 8 a) não verifica enquanto que o da fig. 8 b) já verifica).

O programa de computador verifica portanto se é satisfeita a condição:

$$\forall_{(i,j,k) \in \Omega^3}, \triangle [i, \triangle (j, k)] = \triangle [\nabla (i, j), \nabla (i, k)]$$

e também

$$\forall_{(i,j,k) \in \Omega^3}, \triangle [i, \nabla (i,k)] = \nabla [\triangle (i, j), \triangle (i, k)]$$

Dado que se verifica a comutatividade, não é necessário ver também a distributividade à direita.

Os grafos do Tipo RETIC 4 (fig. 8) munidos das conectivas Sup. e Inf., constituem reticulados que gozam as seguintes propriedades:

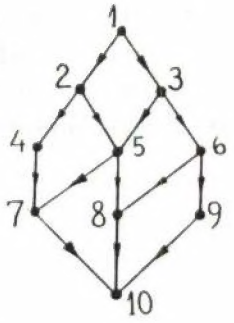
(a) — Existência e unicidade de ínfimo e supremo
(b) — Fecho
(c) — Unicidade no resultado
(d) — Idempotência
(e) — Comutatividade
(f) — Associatividade
(g) — Transitividade
(h) — Absorvência
(i) — Pseudo-complementaridade (a estudar futuramente)

b_3) — Tipo RETIC 5 (M>4)

Neste tipo de grafo já há pontos que não têm complementar nem pseudo-complementar.

(Exemplo: 3, 5, 7).

A distributividade é verificada pelo computador Também se determinam os pontos que têm complementar.



RETIC = 5
M > 4

Fig. 9

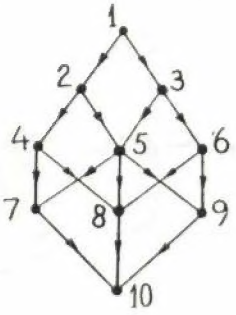
As propriedades verificadas são as seguintes:

(a) — Existência e unicidade de ínfimo e supremo
(b) — Fecho
(c) — Unicidade no resultado
(d) — Idempotência
(e) — Comutatividade
(f) — Associatividade
(g) — Transitividade
(h) — Absorvência

b_4) Tipo RETIC 6 (M>4)

Neste caso deixa de haver unicidade no resultado. Por exemplo $\nabla(7, 8)$ tanto pode ser 4 como 5; ou $\triangle(5, 6)$ tanto pode ser 8 como 9.

Já existem subrotinas para tratar este tipo de grafos que, por serem susceptíveis de ainda sofrer alguns melhoramentos, apenas serão apresentadas futuramente.



RETIC = 6
M > 4

Fig. 10

c) — Verificação das diversas propriedades

O programa está protegido contra o tratamento de casos degenerados, sendo interrompido quando fôr caso disso, e imprimida a respectiva mensagem.

Estas verificações constituem uma sucessão e cada passo é executado se os passos que o antecedem forem satisfeitos.

(a) — Existência e unicidade de ínfimo e supremo

A não verificação desta propriedade implica a interrupção do programa, sendo escrito:

«NÃO EXISTE O ÍNFIMO DO GRAFO» ou

«NÃO HÁ UNICIDADE DO ÍNFIMO DO GRAFO», havendo mensagens idênticas em relação ao supremo.

(b) — Fecho

A não verificação desta propriedade implica a não verificação de (a), e o programa é interrompido. (ver anexo 1).

(c) — Unicidade no resultado

Verifica-se quando da chamada das subrotinas Sup. e Inf., para a construção das matrizes MAI e MEN. Caso não haja unicidade no resultado o programa é interrompido, e escrita a mensagem:

«NÃO SE TRATA DUM RETICULADO POIS NÃO HÁ UNICIDADE DO RESULTADO COM OS OPERADORES SUP. e INF.»

(d) — Idempotência

A não verificação desta propriedade implica a existência de circulações de tipo reflexivo (i, i).

O programa é interrompido e é emitida a mensagem:

«EXISTE UMA CIRCULAÇÃO NO PONTO *K*» (ver anexo 2).

(e), (f) — Comutatividade e associatividade:

A sua não verificação implica a existência de circulações de tipo simétrico ou anti-transitivo, dado que neste passo já foi verificada a unicidade no resultado.

Nesse caso é escrita a mensagem:

«EXISTÊNCIA DUMA CIRCULAÇÃO NOS PONTOS *I* E *J*», ou então:

«EXISTÊNCIA DUMA CIRCULAÇÃO QUE ENVOLVE MAIS DO QUE DOIS ELEMENTOS E CONTÉM O PONTO *K*». (ver anexo 3).

(g) — Transitividade

Verifica-se sempre. (ver anexo 4).

(h), (i) — Absorvência e distribuidade

São testadas em conjunto, dado que a absorvência é um caso particular da distributividade, em que dois dos elementos relacionados são iguais.

(j) — Complementaridade

Determinam-se sempre os pares de pontos complementares.

Mesmo que o reticulado não seja complementado, existe pelo menos um par de pontos complementares, que são o Supremo e o Ínfimo, podendo eventualmente existir mais pontos complementares, como no caso da fig. 11 em que 4 e 6 também são complementares.

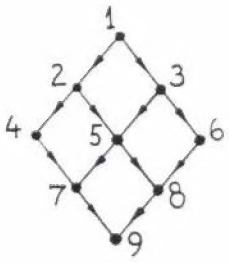


Fig. 11

d) — Resumo e conclusão de 1.3

S (sim) N (não) ? (A testar em cada caso)

Tipo de Reticulado (RETIC)	1	2	3	4	5
Propriedades a) a h)	S	S	S	S	S
Distributividade	S	S	S	?	?
Complementaridade	S	N	S	?	?
Pseudo complementaridade	S	N	S	S	?

O Tipo RETIC 6 não se trata dum reticulado e por isso fica fora deste quadro.

2.º Capítulo

OPERAÇÕES SOBRE CONJUNTOS VAGOS DEFINIDOS NUM RETICULADO INTEIRO [1]

Sejam dados um universo U e um reticulado inteiro $(\Omega, \nabla, \triangle)$. Seja dada uma aplicação $\Gamma : U \longrightarrow \Omega$.

Pode definir-se um subconjunto de U através dum caracterizante que será um vector com dimensão igual a Card(U). Cada componente representará o grau de pertença de cada elemento ao subconjunto de U assim definido.

Exemplo:

$U = \{a, b, c, d, e, f\}$

Caracterizante de $U \equiv \Gamma_U \equiv \begin{pmatrix} a & b & c & d & e & f \\ v & v & v & v & v & v \end{pmatrix}$

Caracterizante de $\phi \equiv \Gamma_\phi \equiv \begin{pmatrix} a & b & c & d & e & f \\ o & o & o & o & o & o \end{pmatrix}$

Sendo $A = \{a/_v, b/_1, c/_1, d/_0, e/_2, f/_1\}$

Caracterizante de $A \equiv \Gamma_A \equiv \begin{pmatrix} a & b & c & d & e & f \\ v & 1 & 1 & 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}$

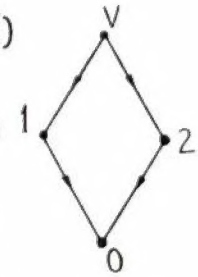


Fig. 12

ou simplesmente $\Gamma_A = (v, 1, 1, 0, 2, 1)$

quando não há ambiguidade em relação à ordem pela qual se colocam os vários elementos.

2.1 — Reunião/Intersecção de dois ou mais conjuntos vagos.

Sejam dados os conjuntos $A_1, A_2, A_3, ----, A_n$ e a sua reunião e intersecção respectivamente:

$$R \equiv \bigcup_{i=1}^{n} A_i \equiv A_1 \cup A_2 \cup A_3 \cup ---- \cup A_n$$

$$N \equiv \bigcap_{i=1}^{n} A_i \equiv A_1 \cap A_2 \cap A_3 \cap ---- \cap A_n$$

com:

$$\Gamma_{A_1} \equiv (\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, ----, \eta_1)$$
$$\Gamma_{A_2} \equiv (\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, ----, \eta_2)$$
$$\ldots$$
$$\ldots$$
$$\Gamma_{An} \equiv (\alpha_n, \beta_n, \gamma_n, ----, \eta_n)$$

O caracterizante do conjunto reunião será dado por:

$$\Gamma_R \equiv (\alpha'; \beta'; \gamma', -----; \eta')$$

onde

$$\alpha' = \text{SUP}\ (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, -----, \alpha_n)$$
$$\beta' = \text{SUP}\ (\beta_1, \beta_2, \beta_3, -----, \beta_n)$$
$$\ldots$$
$$\ldots$$
$$\eta' = \text{SUP}\ (\eta_1, \eta_2, \eta_3, -----, \eta_n)$$

e do mesmo modo:

$$\Gamma_x \equiv (\alpha^*, \beta^*, \gamma^*, -----; \eta^*)$$

onde

$$\alpha^* = \text{INF}\ (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, -----, \alpha_n)$$
$$\beta^* = \text{INF}\ (\beta_1, \beta_2, \beta_3, -----, \beta_n)$$
$$\ldots$$
$$\ldots$$
$$\eta^* = \text{INF}\ (\eta_1, \eta_2, \eta_3, -----, \eta_n)$$

As expressões anteriores sugerem uma arrumação dos n caracterizantes em matrizes de dimensão n×card (*U*), onde cada linha representa o caracterizante dum dado conjunto e cada coluna diz respeito a um dado elemento do universo.

Para calcular o caracterizante do conjunto Reunião/Intersecção bastará aplicar o operador Sup./Inf. sucessivamente a todas as colunas da matriz assim constituída.

2.2 — Composição de relações vagas.

Sejam dados:

— um conjunto X com card (X) = ℓ
— um conjunto Y com card (Y) = m
— um conjunto Z com card (Z) = n
— um reticulado (Ω, ∇, $\triangle$)

Define-se uma relação vaga J_A como uma aplicação do produto cartesiano X×Y no reticulado considerado, e pode ser representada por uma matriz ℓ×m (com elementos pertencentes ao conjunto Ω).

Sendo dada uma outra relação vaga J_B definida em Y×Z como uma matriz m×n, a composição $J_{AoB} \equiv J_A o\ J_B$ será uma matriz ℓ×n obtida através dum produto matricial, em que $\triangle$ está pelo produto e ∇ está pela soma.

Por exemplo J_{AoB} (x_3, z_2) será o 2.º elemento da 3.ª linha da matriz da relação composta, obtido pelo produto da 3.ª linha da matriz de J_A com a 2.ª coluna da matriz de J_B, ou seja, usando o par de conectivas (∇, $\triangle$).

$$\begin{aligned} J_{AoB}(x_3, z_2) = \nabla \{ & \triangle [J_A(x_3, y_1), J_B(y_1, z_2)], \\ & , \triangle [J_A(x_3, y_2), J_B(y_2, z_2)], \\ & , \triangle [J_A(x_3, y_3), J_B(y_3, z_2)], \\ & , \ldots \\ & , \triangle [J_A(x_3, y_m), J_B(y_m, z_2)] \} \end{aligned}$$

O resultado com o par ($\triangle$, ∇) obtém-se de forma idêntica por simples permutação dos símbolos.

2.3 — Complementar dum conjunto vago.

Sendo dado um conjunto vago qualquer A, com

$$\Gamma_A = (\alpha, \beta, \gamma, \delta, -----, \eta)$$

existe complementar de A se todos os elementos do reticulado, que figuram no caracterizante, tiverem complementar.

Pode portanto existir complementar dum conjunto vago definido num reticulado não complementado. Basta para tanto que no caracterizante respectivo apenas figurem elementos para os quais existe complementar.

Considerando ainda o reticulado da fig. 12 e o conjunto A definido por

Γ_A =(V, 1, 1, 0, 2, 1) o complementar de A será: $\Gamma_{\bar{A}}$ =(0, 2, 2, V, 1, 2).

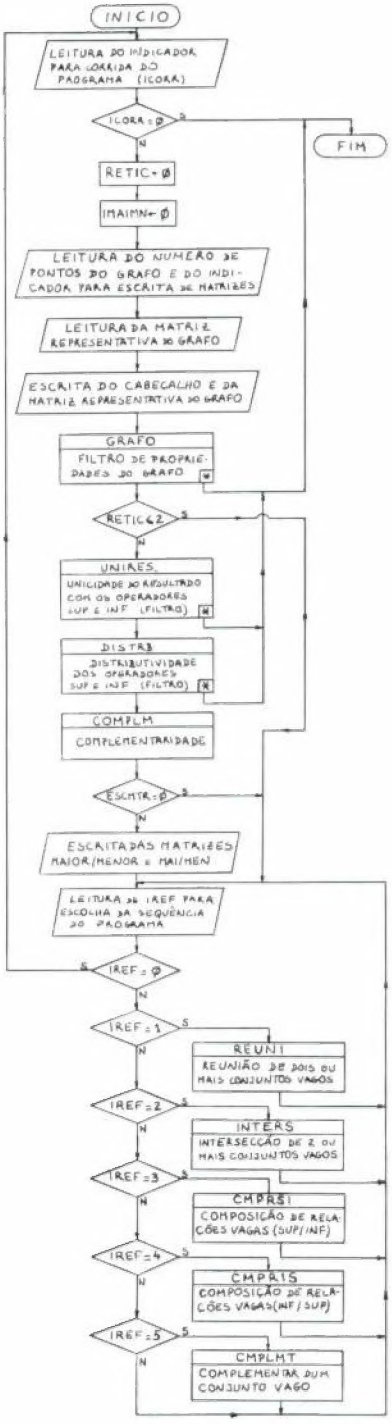
3.º Capítulo

DESCRIÇÃO DOS DIVERSOS BLOCOS DO PROGRAMA

3.1 — Fluxogramas

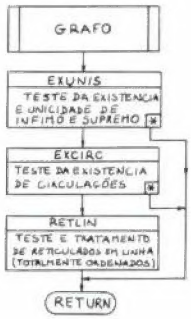
a) Programa Principal

Chama as subrotinas GRAFO; UNIRES; DISTRB; COMPLM; REUNI; INTERS; CMPRSI; CMPRIS; CMPLMT



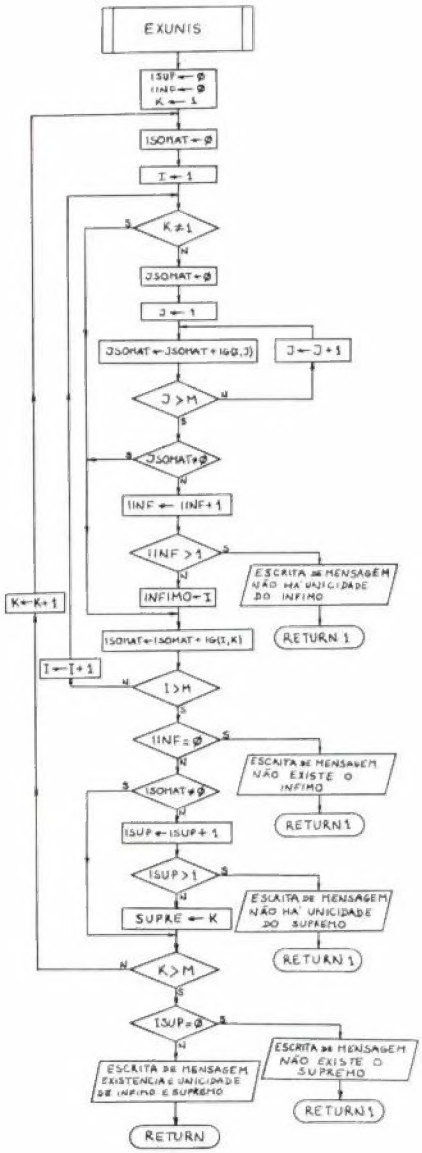
b) Subrotina GRAFO (M, IG, INFIMO, SUPRE, IND, NC, *)

Serve de filtro ao grafo para evitar tratamento de casos degenerados. Chama sucessivamente EXUNIS; EXCIRC; RETLIN

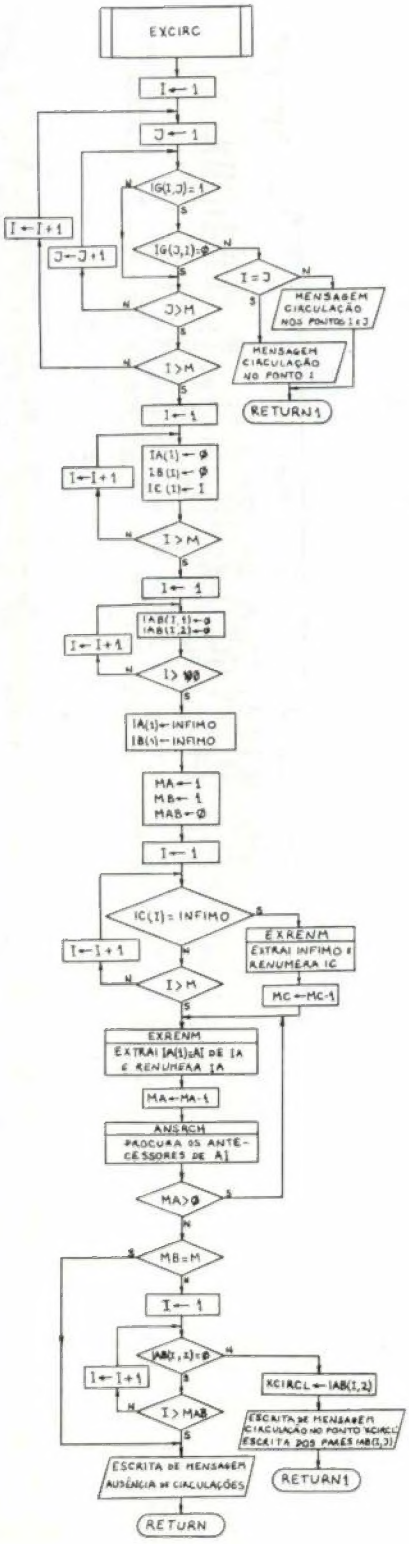


c) Subrotina EXUNIS (M, IG, INFIMO, SUPRE, *)

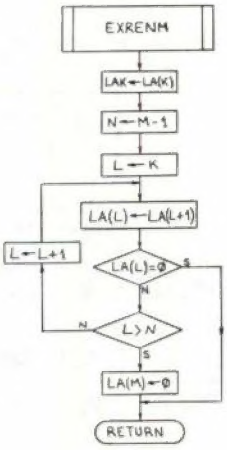
Verifica a existência e unicidade de ínfimo e supremo do grafo



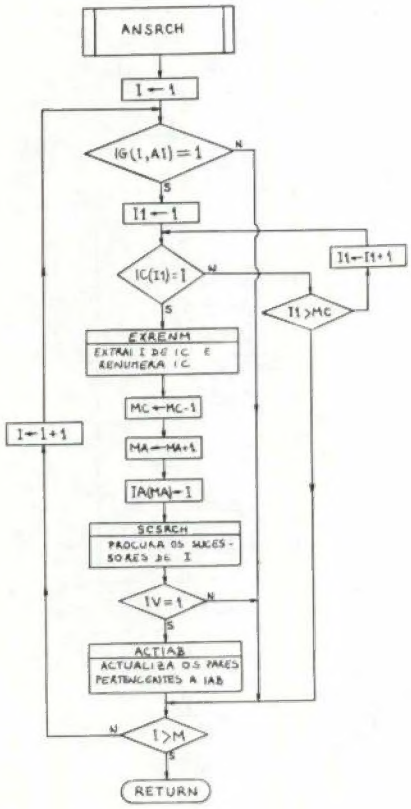
d) Subrotina EXCIRC (M, IG, INFIMO, *)
Verifica a existência de circulações. Chama as subrotinas EXRENM; ANSRCH



e) Subrotina EXRENM (M, LA, K, LAK)
Extrai do vector LA, o elemento na posição K (LA (K) ≡ LAK) e renumera o vector encostando à esquerda os elementos sucessores, e colocando um zero na última posição.

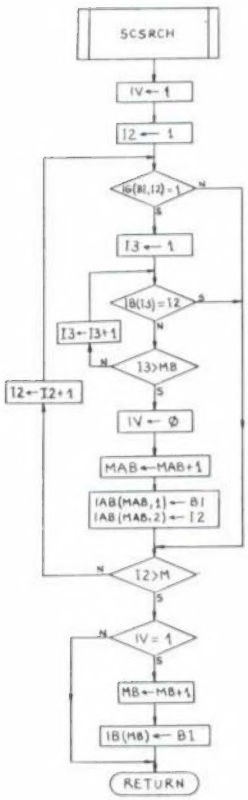


f) Subrotina ANSRCH (M, AI, IA, IB, IC, IG, IAB, MA, MB, MC, MAB)
Encontra os antecessores de AI que pertencem a IC.
Chama as sobritinas EXRENM; SCSRCH; ACTIAB.



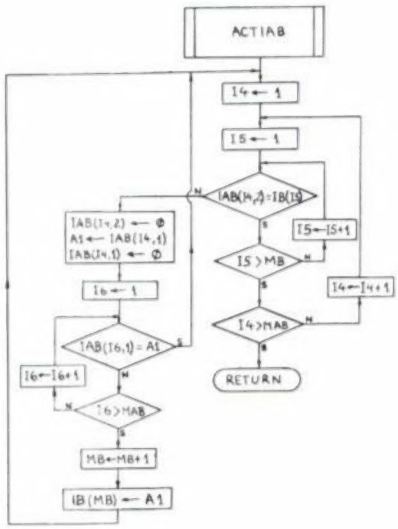
g) Subrotina SCSRCH (M, BI, MB, MAB, IB, IG, IAB, IV)

Encontra os sucessores de BI. Se todos os sucessores de BI pertencerem a IB, BI é colocado na última posição não nula de IB. Se houver um arco BI → I2 tal que $I_2 \notin$ IB, então o par (BI, I2) passa a constituir a última linha não nula da matriz IAB.



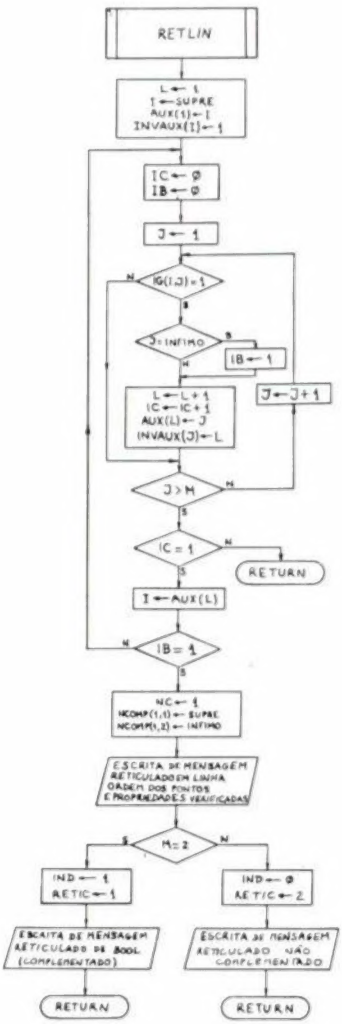
h) Subrotina ACTIAB (MB, MAB, IB, IAB)

Actualiza a matriz IAB extraindo todos os pares (x, y) tais que y ∈ IB, ∀ (x, y) ∈ IAB. Coloca x em IB, caso x tenha deixado de figurar na primeira coluna da matriz IAB ao ser feita a operação anterior.

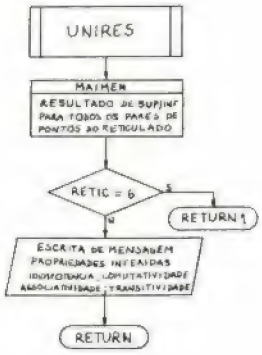


i) Subrotina RETLIN (M, IG, INFIMO, SUPRE, IND, NC)

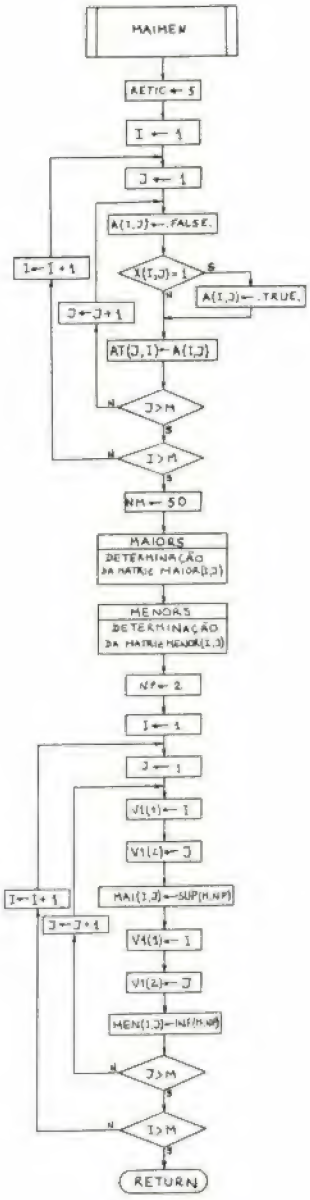
Verifica se se trata dum reticulado totalmente ordenado (em linha). Sendo caso disso, ordena os elementos criando os vectores AUX (i) e INVAUX(i), e escreve as propriedades de que o reticulado goza.



j) Subrotina UNIRES (M, INFIMO, SUPRE, *)
Verifica se há unicidade no resultado com os operadores SUP e INF, e escreve as propriedades de que o reticulado goza, inferidas a partir do estudo feito.
Chama a subrotina MAIMEN.



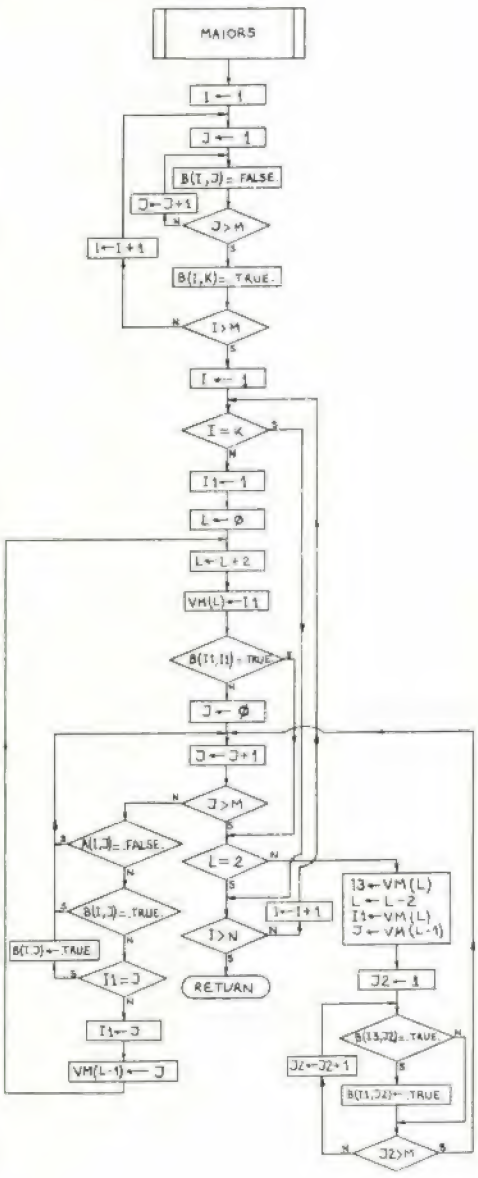
l) Subrotina MAIMEN (M, INFIMO, SUPRE)[2]
Determina o resultado da aplicação de SUP/ /INF a todos os pares de pontos do reticulado.
Chama as subrotinas MAIORS; MENORS; SUP; INF.



m) Subrotinas MAIORS/MENORS (M, A, NM, K)[2]
Constroem as matrizes MAIOR/MENOR de valores lógicos com:

$$\text{MAIOR}(I, J) = \begin{cases} T <= I \geq J \\ F <= I \ngeq J \end{cases}$$

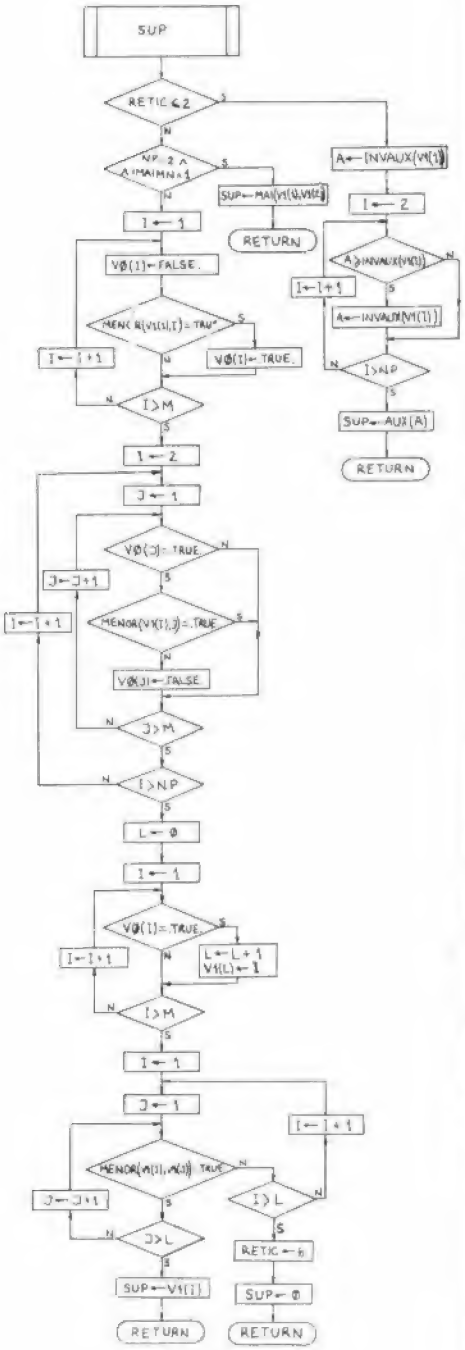
$$\text{e MENOR}(I, J) = \begin{cases} T <= I \leq J \\ F <= I \nleq J \end{cases}$$



Nota: $I \ngeq J$ significa: I não é maior ou igual a J, o que não quer dizer que $I < J$, dado que I e J podem não ser comparáveis.

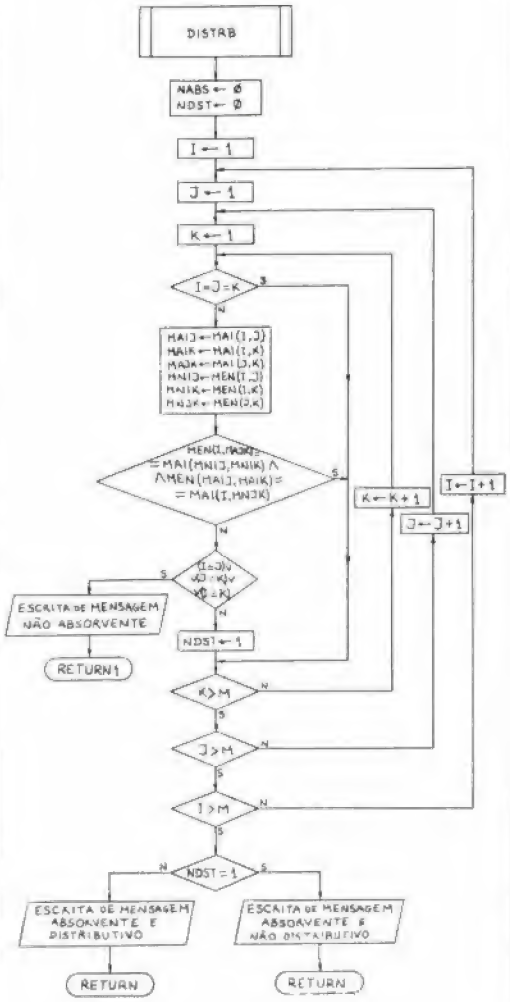
n) Subrotinas FUNCTION SUP/INF (M, NP) [2], [4]

Determinam o SUP/INF dum conjunto qualquer de NP pontos do reticulado.



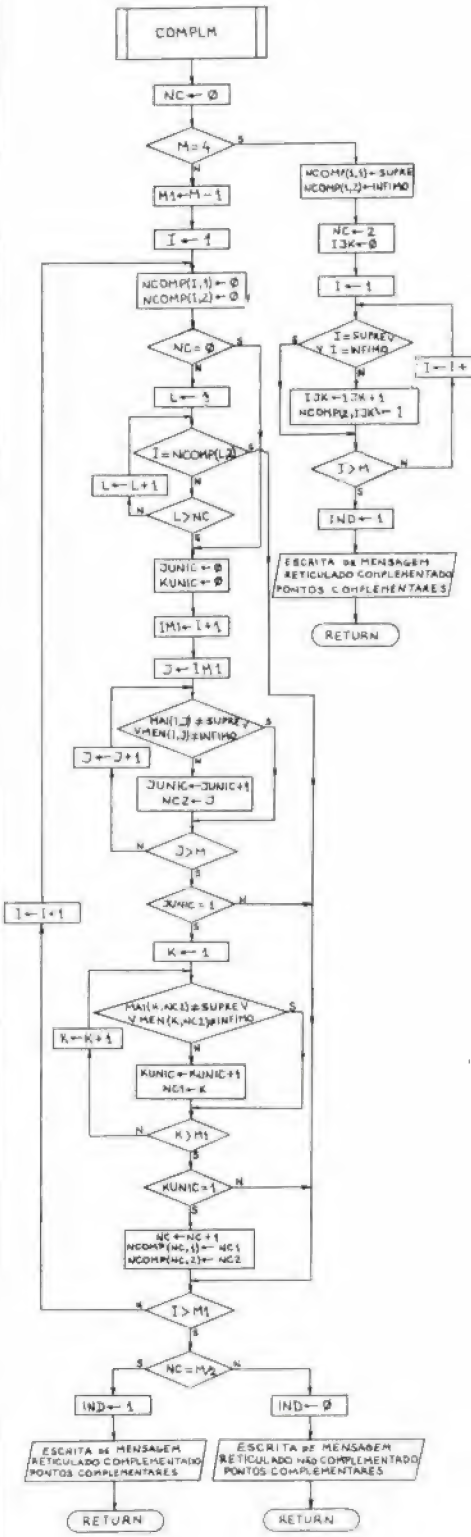
o) Subrotina DISTRB (M, *) [2], [4]

Verificação das propriedades de absorvência e distributividade.



p) Subrotina COMPLM (M, NC, INFIMO, SUPRE, IND) [2], [4]

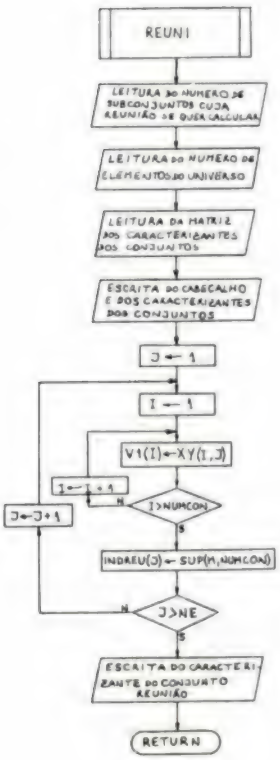
Verifica a propriedade de complementaridade para todos os pontos do reticulado.



q) Subrotinas REUNI/INTERS (M, NE NUMCON) [3], [4]

Determinam o caracterizante do conjunto reunião/intersecção de NUMCON subconjuntos dum universo com NE elementos.

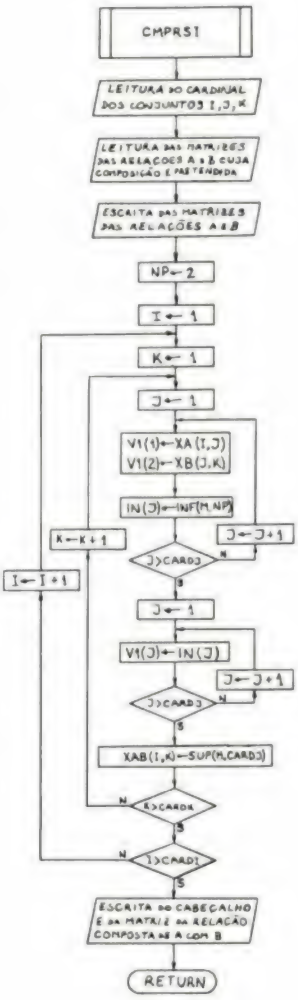
Chama a subrotina SUP/INF.



r) Subrotinas CMPRSI/CMPRIS (M, CARDI, CARDJ, CARDK) [3], [4]

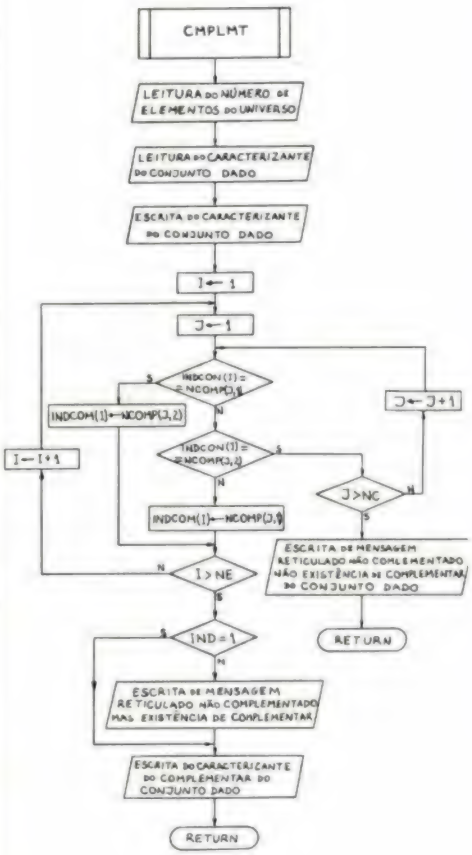
Determinam a composição de relações vagas através dos pares de conectivas (LIM.SUP., LIM.INF.) / (LIM.INF., LIM.SUP).

Chama as subrotinas SUP; INF.



s) Subrotina CMPLMT (IND, INDCON, INDCOM, NC) [3], [4]

Determina o complementar dum dado conjunto vago, caso exista.



3.2 — Introdução do algoritmo para teste da existência de circulações.

a) Conceito de operadores ANT (x) e SUC (x)

Designa-se por ANT (x) o conjunto dos antecessores de x dado pela condição:

$$ANT(x) = \{y \in \Omega \mid g(y, x) = 1\}$$

e por SUC(x) o conjunto dos sucessores de x dado pela condição:

$$SUC(x) = \{y \in \Omega \mid g(x, y) = 1\}$$

Simboliza-se por $ANT^{(k)}$ a aplicação sucessiva do operador ANT aos elementos sucessivamente gerados por ele a partir dum certo elemento $\alpha \in \Omega$.

$$ANT(x_0) \equiv A_1 \in \Omega$$

$$ANT^{(2)}(x_0) \equiv ANT[ANT(x_0)] \equiv ANT(A_1)$$

$$\equiv A_2 \equiv \{y \in \Omega \mid y \in ANT(x_i), \quad \forall x_i \in A_1\}$$

$$ANT^{(3)}(x_0) \equiv A_3 \equiv \{y \in \Omega \mid y \in ANT(x_j), \quad \forall x_j \in A_2\}$$

...

...

$$ANT^{(k)}(x_0) \equiv A_k \equiv \{y \in \Omega \mid y \in ANT(x_n), \forall x_n \in A_{k-1}\}$$

Poder-se-á condensar mais a nomenclatura fazendo:

$$SUC^{(0)}(x) \equiv x \equiv ANT^{(0)}(x)$$

$$SUC^{(1)}(x) \equiv ANT^{(-1)}(x)$$

$$\vdots$$

$$SUC^{(k)}(x) \equiv ANT^{(-k)}(x)$$

$$\text{ou } ANT^{(1)}(x) \equiv SUC^{(-1)}(x)$$

$$\vdots$$

$$ANT^{(k)}(x) \equiv SUC^{(-k)}(x)$$

b) Introduzem-se as seguintes sucessões de conjuntos:

$$A \equiv \{A_i\} \qquad C \equiv \{C_i\}$$

$$B \equiv \{B_i\} \qquad AB \equiv \{AB_i\} \qquad i = 1, 2, \ldots, n$$

com $A_i, B_i, C_i \subset P(\Omega)$

$$AB_i, \subset \Omega^2$$

Satisfazendo as condições seguintes:

$$\begin{cases} C_0 = \Omega \\ C_k = C_{k-1} \setminus ANT^{(k-1)}(\text{INFIMO}) \quad k = 1, 2, \ldots, n \end{cases}$$

$$A_k \equiv \{x \in \Omega \mid x \in ANT^{(k-1)}(\text{INFIMO}) \wedge$$
$$\wedge\, x \in C_{k-1}\} \quad k = 1, 2, \ldots, n$$

$$\begin{cases} B_1 = \text{INFIMO} \\ B_k = \{x \in \Omega \mid (x \in B_{k-1}) \vee \\ \quad \vee\, (x \in A_k \wedge SUC(x) \subset B_{k-1}) \vee \\ \quad \vee\, ((x, y) \in AB_{k-1} \wedge y \in B_k, \forall_y)\} \end{cases}$$

$$\begin{cases} AB_1 = \phi \\ AB_k = \{(x, y) \in G \mid ((x, y) \in AB_{k-1} \wedge \\ \quad \wedge\, y \notin B_k) \vee (x \in A_k \wedge y \notin B_k)\} \end{cases}$$

A condição de não existência de circulação é dada por:

$$C_n = \phi \Rightarrow B_n = \Omega \qquad \text{ou ainda por}$$

$$C_n = \phi \Rightarrow AB_n = \phi$$

Exemplo 1

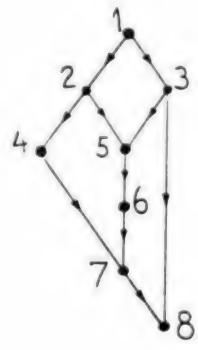


Fig. 13

i	C_i	A_i	B_i	AB_i
0	Ω	—	—	—
	{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}	{8}	{8}	ϕ
2	{1, 2, 3, 4, 5, 6}	{7, 3}	{8, 7}	{(3, 5); (3, 6)}
3	{2, 5}	{1, 4, 6}	{8, 7, 4, 6}	{(3, 5); (1, 2); (1, 3)}
4	ϕ	{2, 5}	{8, 7, 4, 6, 5, 3, 2, 1}	ϕ

Exemplo 2

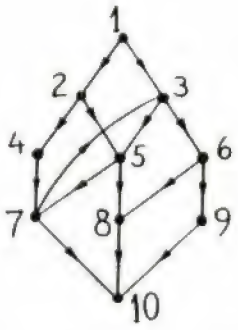


Fig. 14

i	C_i	A_i	B_i	AB_i
0	Ω	—	—	—
1	{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9}	{10}	{10}	ϕ
2	{1, 2, 3, 4, 5, 6}	{7, 8, 9}	{10, 8, 9}	{(7, 3)}
3	{1, 2, 3}	{4, 5, 6}	{10, 8, 9, 6}	{(7, 3); (4,7); (5, 7)}
4	{1}	{2, 3}	{10, 8, 9, 6}	{(7,3); (4,7); (5, 7); (2,4); (2,5); (3,5)}
5	ϕ	{1}	{10, 8, 9, 6}	{(7,3); (4,7); (5,7); (2,4); (2,5); (3,5); (1,2); (1,3)}

3.3 — Anexos

Anexo 1 — Suponha que não existe ∇ (a, b)

O que pode ser traduzido por:

$$\{x \in \Omega \mid \nabla (a, b) = x\} = \phi \Rightarrow \{x \in \Omega \mid [\nabla (a, x) = x] \wedge [\nabla (b, x) = x]\} = \phi$$

Esta última condição é incompatível com a existência de supremo, logo garante-se a propriedade de fecho, uma vez verificada a existência de supremo.

Anexo 2 — A condição de não existência de circulações de tipo reflexivo (i, i) é dada por $g(i, i) = 0, \forall i \in \Omega$. Portanto IG é uma matriz de diagonal nula.

Dado que se faz $X = IG + I$, obtém-se em X uma matriz de diagonal unitária, impondo-se deste modo a idempotência.

Anexo 3 — Suponha-se que:

$$SUP (a, SUP (b, c)) \neq SUP (SUP (a, b), c)$$

Faça-se $SUP (a, SUP (b, c)) = x$ (1)

e SUP (SUP (a, b), c) = y (2)

de(1): e de (2):

$$\begin{cases} x \geqslant a \\ x \geqslant b \\ x \geqslant c \end{cases} \qquad \begin{cases} y \geqslant a \\ y \geqslant b \\ y \geqslant c \end{cases}$$

Vejam-se os casos possíveis:

$(x>y) \Rightarrow x$ não pode ser o supremo pois $y<x$ e y também é majorante de a, b, c.

$(y>x) \Rightarrow y$ não pode ser o supremo pois $x<y$ e y também é majorante de a, b, c.

Portanto a única solução é termos $x \equiv y$, ou seja SUP tem de ser associativa.

Para a comutatividade o procedimento é idêntico.

Nota:

A unicidade do resultado garante que se $x \not< y$ e $y \not< x$ então $x \equiv y$.

A não existência de circulações garante que se $x>y$ então $y \not> x$.

Anexo 4 — Suponha-se que se tem para 3 pontos do reticulado

$$\text{SUP}(a, b) = a \wedge \text{SUP}(b, c) = b \wedge \text{SUP}(a, c) \neq a$$

Já vimos (associatividade) que:

$$\text{SUP}\,[\text{SUP}(a, b), c] = \text{SUP}\,[a, \text{SUP}(b, c)]$$

dado que SUP (a, b) = a e SUP (b, c) = b, vem:

$$\text{SUP}(a, c) = \text{SUP}(a, b)$$

$$\text{SUP}(a. c) = a$$

Portanto, a hipótese: $\text{SUP}(a, c) \neq a$ é impossível desde que se verifique a associatividade.

4.º Capítulo

EXEMPLOS

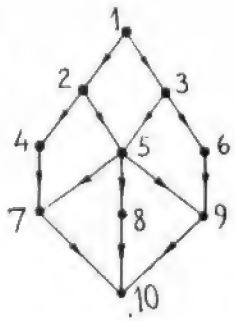


Fig. 15

4.1 — O «output» que se segue diz respeito ao reticulado da figura 14.

```
                    OPERACOES COM CONJUNTOS VAGOS (FUZZY SETS)

                    1-MATRIZ REPRESENTATIVA DO GRAFO

                       NOTA: A EXISTENCIA DO PAR IG(I,J)
                             SIGNIFICA QUE EXISTE O CAMINHO DE I PARA J

                 1  2  3  4  5  6  7  8  9 10

              1  0  1  1  0  0  0  0  0  0  0
              2  0  0  0  1  1  0  0  0  0  0
              3  0  0  0  0  1  1  0  0  0  0
              4  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0
              5  0  0  0  0  0  0  1  1  0  0
              6  0  0  0  0  0  0  0  1  1  0
              7  0  0  1  0  0  0  0  0  0  1
              8  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1
              9  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1
             10  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0

                    2- PROPRIEDADES DO RETICULADO

                       A)EXISTENCIA E UNICIDADE DE 1 INFIMO  - PONTO 10
                         EXISTENCIA E UNICIDADE DE 1 SUPREMO - PONTO  1
                       C)EXISTENCIA DE UMA CIRCULACAO QUE ENVOLVE
                         MAIS DO QUE DOIS ELEMENTOS E CONTEM O PONTO  3
MATRIZ IAB(I,J)
   7   3

   4   7

   5   7

   2   4

   2   5

   3   5

   1   2

   1   3
```

4.2 — Neste caso trata-se dum reticulado totalmente ordenado.

```
                    OPERACOES COM CONJUNTOS VAGOS (FUZZY SETS)

                    1-MATRIZ REPRESENTATIVA DO GRAFO

                       NOTA: A EXISTENCIA DO PAR IG(I,J)
                             SIGNIFICA QUE EXISTE O CAMINHO DE I PARA J

                 1  2  3  4  5  6  7  8  9 10

              1  0  0  0  0  0  0  0  0  1  0
              2  0  0  0  0  0  0  0  1  0  0
              3  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0
              4  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0
              5  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0
              6  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0
              7  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0
              8  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
              9  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1
             10  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0

                    2- PROPRIEDADES DO RETICULADO

                       A)EXISTENCIA E UNICIDADE DE 1 INFIMO  - PONTO  8
                         EXISTENCIA E UNICIDADE DE 1 SUPREMO - PONTO  7
                         NAO EXISTE QUALQUER TIPO DE CIRCULACAO
                       B)AS OPERACOES MAX E MIN SAO FECHADAS
                         E HA UNICIDADE NO RESULTADO

                         TRATA-SE DUM RETICULADO EM LINHA EM QUE
                         OS ELEMENTOS ESTAO ORDENADOS DO SEGUINTE MODO :

                          7

                          3

                          5

                          6

                          1

                          9

                         10

                          4

                          2

                          8

                       C)FECHADO
                       D)IDEMPOTENTE
                       E)COMUTATIVO
                       F)ASSOCIATIVO
                       G)ABSORVENTE


                    PROPRIEDADES ADICIONAIS

                       H)DISTRIBUTIVO
                       I)OS PONTOS  7 E  8 SAO COMPLEMENTARES
                         DESTE MODO O RETICULADO NAO E COMPLEMENTADO.
                         POIS OS OUTROS PONTOS NAO TEM COMPLEMENTAR
```

4.3 — Neste exemplo é tratado o reticulado da fig. 15.

OPERACOES COM CONJUNTOS VAGOS (FUZZY SETS)

1-MATRIZ REPRESENTATIVA DO GRAFO

NOTA: A EXISTENCIA DO PAR IG(I,J)
SIGNIFICA QUE EXISTE O CAMINHO DE I PARA J

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

2- PROPRIEDADES DO RETICULADO

A)EXISTENCIA E UNICIDADE DE 1 INFIMO - PONTO 10
EXISTENCIA E UNICIDADE DE 1 SUPREMO - PONTO 1
NAO EXISTE QUALQUER TIPO DE CIRCULACAO
B)AS OPERACOES SUP E INF SAO FECHADAS
E HA UNICIDADE NO RESULTADO
C)IDEMPOTENTE
D)COMUTATIVO
E)ASSOCIATIVO
F)TRANSITIVO
G)ABSORVENTE

PROPRIEDADES ADICIONAIS

H)NAO DISTRIBUTIVO

I) OS PONTOS 1 E 10 SAO COMPLEMENTARES

OS PONTOS 4 E 6 SAO COMPLEMENTARES

DESTE MODO O RETICULADO NAO E COMPLEMENTADO
POIS OS OUTROS PONTOS NAO TEM COMPLEMENTAR

MATRIZ MAIOR(I,J)

T	T	T	T	T	T	T	T	T	T
F	T	F	T	T	F	T	T	T	T
F	F	T	F	T	T	T	T	T	T
F	F	F	T	F	F	T	F	F	T
F	F	F	F	T	F	T	T	T	T
F	F	F	F	F	T	F	F	T	T
F	F	F	F	F	F	T	F	F	T
F	F	F	F	F	F	F	T	F	T
F	F	F	F	F	F	F	F	T	T
F	F	F	F	F	F	F	F	F	T

MATRIZ MENOR(I,J)

T	F	F	F	F	F	F	F	F	F
T	T	F	F	F	F	F	F	F	F
T	F	T	F	F	F	F	F	F	F
T	T	F	T	F	F	F	F	F	F
T	T	T	F	T	F	F	F	F	F
T	F	T	F	F	T	F	F	F	F
T	T	T	T	T	F	T	F	F	F
T	T	T	F	T	F	F	T	F	F
T	T	T	F	T	T	F	F	T	F
T	T	T	T	T	T	T	T	T	T

MATRIZ MAI(I,J)

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	2	1	2	2	1	2	2	2	2
1	1	3	1	3	3	3	3	3	3
1	2	1	4	2	1	4	2	2	4
1	2	3	2	5	3	5	5	5	5
1	1	3	1	3	6	3	3	6	6
1	2	3	4	5	3	7	5	5	7
1	2	3	2	5	3	5	8	5	3
1	2	3	2	5	6	5	5	9	9
1	2	3	4	5	6	7	3	9	10

MATRIZ MEN(I,J)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	2	5	4	5	9	7	8	9	10
3	5	3	7	5	6	7	8	9	10
4	4	7	4	7	10	7	10	10	10
5	5	5	7	5	9	7	8	9	10
6	9	6	10	9	6	10	10	9	10
7	7	7	7	7	10	7	10	10	10
8	8	8	10	8	10	10	8	10	10
9	9	9	10	9	9	10	10	9	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

3- OPERACOES SOBRE CONJUNTOS VAGOS CUJOS CARACTERIZANTES SAO DEFINIDOS SOBRE O RETICULADO CONSIDERADO

A-DETERMINACAO DA REUNIAO DE 3 SUBCONJUNTOS DUM UNIVERSO COM 5 ELEMENTOS

MATRIZ REPRESENTATIVA DOS CARACTERIZANTES DOS CONJUNTOS DOS QUAIS SE QUER DETERMINAR A REUNIAO

NOTA: CADA LINHA REPRESENTA O CARACTERIZANTE DUM CONJUNTO
CADA COLUNA CORRESPONDE A UM DADO ELEMENTO DO UNIVERSO

ELEMENTO: 1 2 3 4 5

CARACTERIZANTE DO CONJUNTO 1: (4, 3, 8, 7,10)

CARACTERIZANTE DO CONJUNTO 2: (9, 2, 6, 1, 5)

CARACTERIZANTE DO CONJUNTO 3: (7, 3,10, 4, 9)

O CARACTERIZANTE DO CONJUNTO REUNIAO E DADO POR

CARACTERIZ. DO CONJUNTO REUNIAO: (2, 1, 3, 1, 5)

B-DETERMINACAO DA INTERSECCAO DE 4 SUBCONJUNTOS DUM UNIVERSO COM 5 ELEMENTOS

MATRIZ REPRESENTATIVA DOS CARACTERIZANTES DOS CONJUNTOS DOS QUAIS SE QUER DETERMINAR A INTERSECCAO

NOTA: CADA LINHA REPRESENTA O CARACTERIZANTE DUM CONJUNTO
CADA COLUNA CORRESPONDE A UM DADO ELEMENTO DO UNIVERSO

ELEMENTO: 1 2 3 4 5

CARACTERIZANTE DO CONJUNTO 1: (4, 3, 8, 7,10)

CARACTERIZANTE DO CONJUNTO 2: (9, 2, 6, 1, 5)

CARACTERIZANTE DO CONJUNTO 3: (7, 3,10, 4, 9)

CARACTERIZANTE DO CONJUNTO 4: (9, 4, 6, 2,10)

O CARACTERIZANTE DO CONJUNTO INTERSECCAO E DADO POR

CARACTERIZ. DO CONJ. INTERSECCAO: (10, 7,10, 7,10)

C-DETERMINACAO DA COMPOSICAO DE DUAS RELACOES VAGAS
UTILIZANDO OS OPERADORES (LIM.SUP. ; LIM.INF.)

A RELACAO A E UMA APLICACAO DO PRODUTO CARTESIANO I*J. NO RETICULADO CONSIDERADO.
O NUMERO DE LINHAS E IGUAL AO CARDINAL DE I
O NUMERO DE COLUNAS E IGUAL AO CARDINAL DE J
COMO O CARDINAL DE I E 4 ,E O CARDINAL DE J E 2 ,A MATRIZ DA RELACAO A
VAI SER UMA MATRIZ DE DIMENSAO CARDI*CARDJ,OU SEJA,UMA MATRIZ 4* 2.

MATRIZ DA RELACAO A

4	2
1	3
10	8
4	7

A RELACAO B E UMA APLICACAO DO PRODUTO CARTESIANO J*K. NO RETICULADO CONSIDERADO.
O NUMERO DE LINHAS E IGUAL AO CARDINAL DE J
O NUMERO DE COLUNAS E IGUAL AO CARDINAL DE K
COMO O CARDINAL DE J E 2 ,E O CARDINAL DE K E 5 ,A MATRIZ DA RELACAO B
VAI SER UMA MATRIZ DE DIMENSAO CARDJ*CARDK,OU SEJA,UMA MATRIZ 2* 5.

MATRIZ DA RELACAO B

10	1	2	8	3
5	1	9	10	4

A RELACAO COMPOSTA E UMA APLICACAO DO PRODUTO CARTESIANO I*K. NO RETICULADO CONSIDERADO.
O NUMERO DE LINHAS E IGUAL AO CARDINAL DE I
O NUMERO DE COLUNAS E IGUAL AO CARDINAL DE K
A MATRIZ DA RELACAO COMPOSTA VAI SER PORTANTO UMA MATRIZ DE DIMENSAO CARDI*CARDK,
OU SEJA,UMA MATRIZ 4* 5.

MATRIZ DA RELACAO OBTIDA A PARTIR
DA COMPOSICAO DAS RELACOES A E B

5	2	2	10	4
5	1	2	8	3
8	8	10	10	10
7	4	4	10	7

D-DETERMINACAO DA COMPOSICAO DE DUAS RELACOES VAGAS
UTILIZANDO OS OPERADORES (LIM.INF. ; LIM.SUP.)

A RELACAO A E UMA APLICACAO DO PRODUTO CARTESIANO I*J. NO RETICULADO CONSIDERADO.
O NUMERO DE LINHAS E IGUAL AO CARDINAL DE I
O NUMERO DE COLUNAS E IGUAL AO CARDINAL DE J
COMO O CARDINAL DE I E 3 ,E O CARDINAL DE J E 4 ,A MATRIZ DA RELACAO A
VAI SER UMA MATRIZ DE DIMENSAO CARDI*CARDJ,OU SEJA,UMA MATRIZ 3* 4.

MATRIZ DA RELACAO A

10	1	2	8
3	7	10	5
9	4	3	4

A RELACAO B E UMA APLICACAO DO PRODUTO CARTESIANO J*K. NO RETICULADO CONSIDERADO.
O NUMERO DE LINHAS E IGUAL AO CARDINAL DE J
O NUMERO DE COLUNAS E IGUAL AO CARDINAL DE K
COMO O CARDINAL DE J E 4 ,E O CARDINAL DE K E 5 ,A MATRIZ DA RELACAO B
VAI SER UMA MATRIZ DE DIMENSAO CARDJ*CARDK,OU SEJA,UMA MATRIZ 4* 5.

MATRIZ DA RELACAO B

4	3	8	7	10
9	2	6	1	5
7	3	10	4	9
8	4	6	2	10

A RELACAO COMPOSTA E UMA APLICACAO DO PRODUTO CARTESIANO I*K. NO RETICULADO CONSIDERADO.
O NUMERO DE LINHAS E IGUAL AO CARDINAL DE I
O NUMERO DE COLUNAS E IGUAL AO CARDINAL DE K
A MATRIZ DA RELACAO COMPOSTA VAI SER PORTANTO UMA MATRIZ DE DIMENSAO CARDI*CARDK,
OU SEJA,UMA MATRIZ 3* 5.

MATRIZ DA RELACAO OBTIDA A PARTIR
DA COMPOSICAO DAS RELACOES A E B

10	5	9	7	10
7	5	10	7	9
6	7	5	5	10

```
                    E-DETERMINACAO DO COMPLEMENTAR DUM DADO CONJUNTO VAGO.CASO EXISTA
CARACTERIZANTE DE A = ( 4. 3. 8. 7.10. 9. 2. 6. 1. 5. 7. 3.10. 4. 9. 8. 4. 6. 2.10. 8.10. 6. 4. 8)

O RETICULADO NAO E COMPLEMENTADO.
HA ELEMENTOS NO CARACTERIZANTE QUE NAO TEM COMPLEMENTAR
PORTANTO NAO EXISTE COMPLEMENTAR DO CONJUNTO DADO


                    E-DETERMINACAO DO COMPLEMENTAR DUM DADO CONJUNTO VAGO.CASO EXISTA
CARACTERIZANTE DE A = ( 4. 4. 5. 1. 1. 6. 6.10. 4.10. 1. 4. 6.10. 4. 6. 1. 4. 1. 1.10. 6. 4. 6. 6)

APESAR DO RECTICULADO NAO SER COMPLEMENTADO.
EXISTE COMPLEMENTAR DO CONJUNTO DADO.POIS NO SEU CARACTERIZANTE
APENAS FIGURAM PONTOS QUE TEM COMPLEMENTAR

CARACTERIZANTE DO COMPLEMENTAR DO CONJUNTO DADO
CARACTERIZANTE DO COMP(A) = ( 6. 6. 4.10.10. 4. 4. 1. 6. 1.10. 6. 4. 1. 6. 4.10. 6.10.10. 1. 4. 6. 4. 4)
```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PORTELA, A. G. — Introdução aos conjuntos vagos, Técnica, n.º 433 (2/76) e n.º 437 (6/76).

[2] HEITOR, M. F. T. J. & AZEVEDO, F. J. T. — Trabalho de computador no âmbito da cadeira de Automação I.
Ano lectivo de 1980/1981 do curso de Engenharia Mecânica (I. S. T.).

[3] MARTINS AGUIAR, A. J. N. — Trabalho de computador no âmbito da cadeira de Automação I.
Ano lectivo de 1982/1983 do curso de Engenharia Mecânica (I. S. T.).

[4] MARTINS AGUIAR, A. J. N. — Trabalho de computador no âmbito da cadeira de Automação II.
Ano lectivo de 1982/1983 do curso de Engenharia Mecânica (I. S. T.).

BIBLIOGRAFIA

A. **Revistas**

1. **Fuzzy Sets and Systems**
   — Fuzzy Sets: a Topos-logical point of view. EYTAN, M. Fuzzy Sets Syst. 5, 1 (Jan. 1981), 47-68.
   — Algorithm for the solution of fuzzy relations (Short communication) PREVOT, M. Fuzzy Sets Syst. 5, 3 (May 1981), 319-322.
   — A new generalization of graph Theory. DODSON, C. T. J. Fuzzy Sets Syst. 6, 3 (Nov. 1981), 239-308,
   — Metaphors and Fuzzy Sets. Mac Cormac, E. R. Fuzzy Sets Syst. 7, 3 (May 1982), 243-256.
   — Fuzzy Sets in Topoi. NEGOITA, C. V. Fuzzy Sets. 8, 1 (June 1982), 93-99.
   — A general class of fuzzy operators, the De Morgan class of fuzzy operators and fuzziness measures induced by fuzzy operators, DOMBI, J. Fuzzy Sets Syst. 8, 2 (Aug. 1982) 149-163.
   — A new approach for fuzzy programming. OSTASIEWICZ, W. Fuzzy Sets Syst. 7, 2 (March 1982) 139-152.
   — A fuzzy representation of data for relation databases. BUCKLES, B. P.; PETRY, F. E. Fuzzy Sets Syst. 7, 3 (May 1982) 213-226.
   — Membership functions, some mathematical programming models and production scheduling. DUMITRU, V; LUBAN, F. Fuzzy Sets Syst. 8, 1 (June 1982) 19-33.

2. **Information Sciences**
   — Operations on fuzzy sets-an axiomatic approach. KLEMENT, E. P. Inf. Sci. 27, 3 (Aug. 1982) 221-232.
   — Enumerating the cycles of a digraph; a new preprocessing strategy. LOIZOU, G.; THANISCH, P. Inf. Sci. 27, 3 (Aug. 1982), 163-182.

3. **International Journal of General Systems**
   — Some procedures for selecting fuzzy set-theoretic operators. YAGER, R. R. Int. Jour. of Gen. Syst. 8, 2 (1982), 115-124.
   — On the structure of directed graphs with applications: a rapprochement with Systems Theory part I. TAO, K. M.; HSIA, P. Int. Jour. of Gen. Syst. 8, 3, (1982), 147-160.

4. **Information and control**
   — Fuzzy sets and their operations. MIZUMOTO, M.; TANAKA, K. Inf. Cont. 48, 1 (Jan. 1981), 1-10.
   — Fuzzy sets and their operations II, MIZUMOTO, M.; TANAKA, K. Inf. Cont. 50, 2 (Aug. 1981) 160-174.

5. **Journal of the Franklin Institute**
   — Blocking Systems of a graph and intersection union interchange equality in bottleneck problems involving sets and fuzzy sets. ONAGA, K.; CHAN, S. P. Jour. Franklin Inst. 314, 1 (July 1982), 1-14.

6. **Combinatorica**
   — Cycles through specified vertices of a graph. BONDY, J. A.; LOVASZ, L. Combinatorica 1, 2 (82), 117-140.

B. **Livros**

— KAUFMANN, A. — Introduction à la théorie des sous-ensembles flous à l'usage des ingénieurs. (Fuzzy Sets Theory). Paris, Masson et Cie.

— FAURE, Robert; HEURGON, Edith. Structures ordonnées et Algèbres de Boole. Collection «Programmation» — Gauthier-Villars.

— SWAMY, M. N. S.; THULASIRAMAN K. — Graphs, networks and algorithms. John Wiley & Sons Inc., New York, 1981.

— BRAUER, W. — Net theory and applications. Proc. of the advanced course on general net theory of processes & systems (Hamburg. Oct. 8-19, 1979). [Lecture notes in computer science; V. 84]. Springer-Verlag, Berlin, 1980.

— SKALA, Helen — Trellis Theory — Memoirs of the American Mathematical Society, n.° 121. 1972 Providence Rhode Island.

OS ZEÓLITOS E SUAS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS*

F. Ramôa Ribeiro, F. Lemos*****
Grupo de Estudos de Catálise Heterogénea, Instituto Superior Técnico, Lisboa

RESUMO

Apresentam-se as principais propriedades dos zeólitos. Os obtidos por síntese são muito mais utilizados do que os zeólitos naturais, pois devido ao grande avanço tecnológico das técnicas preparativas, conseguem-se obter materiais com elevado grau de pureza e as propriedades mais convenientes para as aplicações industriais.

Descrevem-se as suas principais aplicações industriais como adsorventes, em secagem, purificação de gases e separação de hidrocarbonetos, como permutadores iónicos, em recuperação de isótopos radioactivos, tratamento de esgotos e detergentes, e como catalisadores, em processos de refinação de petróleo e petroquímica.

1. INTRODUÇÃO

A origem do termo zeólito remonta ao século XVIII. Foi então constatado que determinados materiais quando calcinados a elevadas temperaturas pareciam, simultaneamente, fundir e ferver com abundante libertação de vapor de água. Foram então designados por zeólitos, por composição das palavras gregas "zein" (ferver) e "lithos" (pedra).

Os zeólitos eram, então, considerados como simples curiosidades mineralógicas e, só na segunda metade do século XIX e princípios do século XX, começaram a surgir os primeiros trabalhos sobre as suas propriedades de permuta iónica e de adsorção.

Em 1958, Eichorn verificou que os zeólitos naturais, como a chabazite e natrolite tinham a capacidade de permutar catiões sódio e cálcio de soluções diluídas. Weigel e Steinhoff, em 1925, notaram que a chabazite adsorvia vapor de água e álcool etílico mas não a acetona e o benzeno, donde a designação dos zeólitos por peneiros moleculares, atribuída a McBain[1], em 1932.

A primeira aplicação laboratorial dos zeólitos desidratados para purificação de mistura de gases, deve-se a Barrer[2], que em 1945 utilizou também a chabazite.

No entanto, dado que os zeólitos naturais se mostravam insuficientes para satisfazer os investigadores e industriais, em 1948 começaram a surgir os primeiros zeólitos obtidos por síntese, nomeadamente a mordenite[3] e os zeólitos A, X e Y [4, 5, 6].

A partir de 1954, estes novos zeólitos sintéticos começaram a ser utilizados como adsorventes e peneiros moleculares em processos industriais de separação e purificação de gases, tendo actualmente inúmeras aplicações, com saliência para os processos de remoção de vapor de água e gás sulfídrico do gás natural e gás de petróleo liquefeito (L.P.G.).

A primeira aplicação industrial dos zeólitos como permutadores iónicos, verificou-se na década de 60, na recuperação e concentração de estrôncio e césio radioactivos existentes em águas residuais alcalinas radioactivas[7]. Actualmente, são inúmeras as aplicações em agricultura, nutrientes para animais, detergentes e tratamento de águas.

A mais importante aplicação dos zeólitos observou-se em catálise heterogénea, tendo o primeiro sucesso industrial dos catalisadores zeolíticos ocorrido em 1962, no cracking catalítico. Os zeólitos vieram então, substituir os catalisadores clássicos de silica-alumina amorfa, sendo a incidência económica dessa substituição particularmente importante, nos processos de cracking dirigidos para a produção de gasolina.

Actualmente, os zeólitos devido às suas excepcionais propriedades de actividade, estabilidade e selectividade de forma são muito utilizados nos processos catalíticos

* Comunicação apresentada ao Congresso da Ordem dos Engenheiros de 1985, em Coimbra.

** Professor Associado do Instituto Superior Técnico.

*** Assistente do Instituto Superior Técnico.

Original recebido para publicação em 10/1/86.

da refinação de petróleo e petroquímica[8, 9], nomeadamente no cracking, hidrocracking e produção de gasolina a partir do metanol.

2. ESTRUTURA DOS ZEÓLITOS

Os zeólitos são silicoaluminatos cristalinos, cuja estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 A° conforme o tipo de estrutura.

Os elementos estruturais de base são os tetraedros $|AlO_4^-|$ e $|SiO_4|$, ligados entre si pelos quatro vértices de oxigénio, originando assim, uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros $|AlO_4^-|$ são compensadas por catiões alcalinos, que podem ser substituídos por outros catiões por permuta iónica.

Conforme o arranjo dos tetraedros, assim se obtém uma grande variedade de estruturas cristalinas, conhecendo-se actualmente mais de trinta zeólitos naturais e uma centena de zeólitos sintéticos, embora só alguns como a mordenite, os zeólitos A, X, Y e os da série Z S M (Zeolite Synthetic Mobil) tenham interesse industrial.

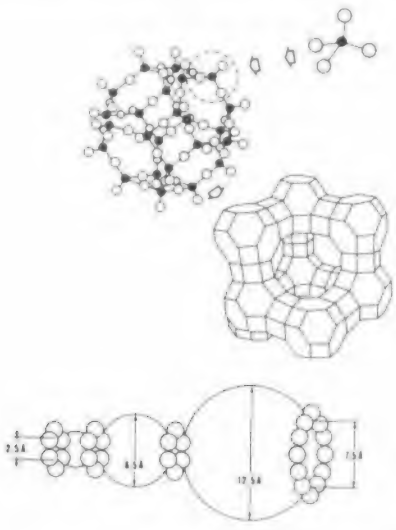


Fig. 1 Estrutura porosa do zeólito Y, com corte passando pelas diferentes cavidades

Na figura 1, apresenta-se a estrutura do zeólito Y que contém 192 tetraedros, constituindo 16 prismas hexagonais, 8 cavidade sodalite e 8 grandes cavidades. O corte apresentado na figura 1 permite melhor visualizar as ligações entre as diferentes cavidades, podendo-se constatar que as grandes cavidades têm 12,5 A° de diâmetro, sendo as aberturas dos poros de 7,5 A°.

Ao contrário do zeólito Y, a estrutura da mordenite não contém cavidades (figura 2), apresentando grandes canais paralelos de abertura elíptica (6,7 × 7 A°) ligados entre eles por pequenos canais paralelos (2,9 × 5,7 A°). Dado que a maior parte das moléculas orgânicas não podem penetrar nos pequenos canais, pode-se considerar a estrutura porosa da mordenite como monodimensional.

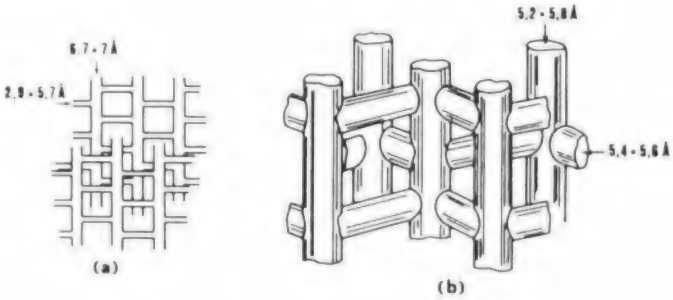


Fig. 2 Estrutura porosa da mordenite (a) e do zeólito ZSM-5 (b)

Pelo contrário, a nova geração dos zeólitos sintetizados pela Mobil, como o ZSM-5 (figura 2) apresenta dois tipos de canais de dimensões análogas, o que lhes confere uma estrutura tridimensional.

3. PREPARAÇÃO DOS ZEÓLITOS

Os zeólitos utilizados na indústria e na investigação são previamente submetidos a diversos tratamentos térmicos e permutas iónicas que podem modificar as suas propriedades.

Os zeólitos são obtidos por síntese hidrotérmica a partir dum gel aquoso alcalino de alumino-silicato, ocorrendo a cristalização por um processo de nucleação controlada a temperaturas entre 80 e 300°C.

Uma grande variedade de materiais de silica e alumina, como silicato de sódio, gel de sílica, sulfato de alumínio ou alumina, podem ser utilizados para a obtenção do gel, sendo o zeólito obtido, dependente dos materiais seleccionados. Também o tipo de catiões presentes (sódio, potássio, etc.) tem influência na estrutura do zeólito.

Após a síntese, os zeólitos têm os seus poros ocupados por moléculas de água. Para utilização como adsorventes, é necessário eliminá-la por tratamento térmico (300-500°C) sob corrente de ar seco. As cavidades zeolíticas podem assim ser ocupadas por outras moléculas, o que confere aos zeólitos excepcionais propriedades adsorventes, pois a interface sólido-gás ou sólido-líquido encontra-se essencialmente no interior da rede cristalina porosa (volume poroso pode atingir valores de 50%).

Os zeólitos, para utilização em catálise, devem possuir uma elevada estabilidade térmica. Por exemplo, os catalisadores zeolíticos de cracking, desactivados pela deposição de coque, sofrem tratamento térmico de regeneração sob ar (pressão de 2 a 3 atmosferas) a temperaturas compreendidas entre 650 e 760°C.

Para estabilizar a sua estrutura, cuja resistência depende essencialmente da natureza dos catiões de compensação e da razão sílica alumina, os zeólitos são submetidos a tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, usualmente sob corrente de ar seco, que diferem conforme o tipo de zeólito. A obtenção da forma ultra-estável do zeólito Y é conseguida por calcinação em presença de vapor de água, a temperaturas de 600-700°C[10, 11].

As propriedades catalíticas dum zeólito dependem da natureza e teor dos catiões que podem ser introduzidos por permuta iónica[12, 13], devido à excelente capacidade de permuta destes materiais. Podem-se permutar catiões metálicos que após calcinação e redução sob hidrogénio, originam centros metálicos que catalisam reacções de hidrogenação-desidrogenação.

Os centros ácidos que catalisam reacções de cracking e isomerização podem ser obtidos por calcinação do zeólito na forma amónio, obtido por permuta catiónica com um sal de amónio.

4. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

As principais aplicações dos zeólitos são em adsorção, permuta iónica e catálise.

4.1 Aplicação em adsorção

Durante muito tempo, os adsorventes usados na indústria foram os gels de sílica ou alumina e carvão activado. Devido às exigências da pureza dos produtos para a investigação e indústria, tornava-se imperioso descobrir novos materiais, tendo os zeólitos um enorme sucesso em adsorção devido às suas propriedades particulares que poderemos assim resumir:

— selectividade geométrica, que permite aos zeólitos actuarem como peneiros moleculares
— condensação capilar nos poros devido às suas pequenas dimensões, aumentando-se a concentração superficial do adsorvido
— selectividade energética de adsorção, resultante da existência de cargas eléctricas na estrutura, mais ou menos separadas, que conferem uma grande afinidade para moléculas polares e polarizáveis.

Os zeólitos mais usados em adsorção são sintéticos do tipo A e X, mais ricos em alumina e, consequentemente, com maior concentração de catiões de compensação e maior selectividade energética de adsorção.

As principais utilizações industriais são em secagem, purificação de gases e separação de hidrocarbonetos.

4.1.1 *Secagem de gases*

Os zeólitos apresentam em relação aos adsorventes clássicos (sílica-gel e alumina) uma capacidade de adsorção extremamente elevada para água e compostos polares com baixas concentrações na fase gasosa, como se pode verificar pela figura 3.

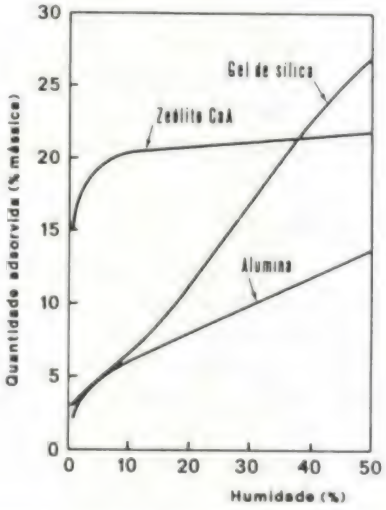


Fig. 3 Isotérmica de adsorção de água para três tipos de materiais

Embora a capacidade de adsorção diminua para temperaturas mais elevadas, em zeólitos tipo A e X essa capacidade é muito menos afectada, comparada com os adsorventes clássicos (figura 4), o que permite uma secagem eficiente para gamas de temperaturas entre 100 e 150°C, conseguindo-se reduzir os teores em água a 1 ppm para gases e 10 ppm para líquidos.

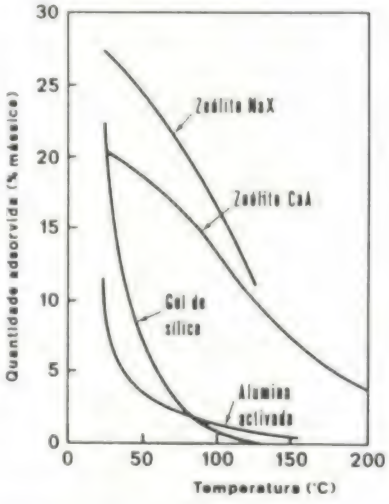


Fig. 4 Isobáricas de adsorção de água para três tipos de materiais

Com o zeólito 3 A, só as moléculas de água (3 A°) e amoníaco podem penetrar nos seus poros, conseguindo-se, assim, uma adsorção selectiva da água. Isso explica a sua elevada utilização em secagem, embora não tenha uma grande estabilidade térmica.

Como algumas das principais aplicações industriais em secagem podemos referir as seguintes:

— secagem de ar, hidrogénio, gás natural e gás de petróleo liquefeito[10, 14, 15] com zeólitos tipo X, aproveitando a sua elevada selectividade energética de adsorção
— secagem de etileno e propileno destinados à polimerização, com zeólitos tipo A, aproveitando a sua propriedade de peneiro molecular.

4.1.2 *Purificação de gases*

O objectivo é eliminar outras substâncias polares (anidrido carbónico, anidrido sulfuroso, etc.) em muitos casos simultaneamente com a secagem.

Como principais utilizações industriais poderemos referir a descarbonação do ar, purificação de gases industriais contendo vapores sulfurosos e nitrosos e vapor de mercúrio, dessulfuração do hidrogénio e L.P.G.[14, 15], produção de hidrogénio de elevada pureza (99,999%) e produção de oxigénio e azoto em que o principal parâmetro operatório é a variação da pressão dos gases.

Uma aplicação que poderá ser de muito interesse é no enriquecimento de oxigénio em aparelhos portáteis para doentes respiratórios crónicos[16].

4.1.3 *Separação de hidrocarbonetos*

Podemos ter também aqui dois tipos de separação, com base na selectividade geométrica ou, na selectividade energética de adsorção.

Como exemplo do primeiro tipo, pode referir-se a separação de parafinas lineares das isoparafinas com zeólitos 5 A (processos B.P., Molex U.O.P., Iso Siv Union Carbide, etc.).

Do segundo tipo, há a salientar a separação de olefinas (processo Olex U.O.P.) baseada na maior adsorção dos hidrocarbonetos menos saturados e a separação dos xilenos (processo Parex U.O.P.), baseada na diferente basicidade dos diversos isómeros (o metaxileno é o mais básico, o paraxileno o mais ácido).

4.2 **Aplicações como permutadores iónicos**

Apesar de actualmente as grandes aplicações dos zeólitos serem no domínio da química dos processos catalíticos e em adsorção, uma das suas propriedades mais importantes que é a capacidade de permuta iónica pode, como vimos anteriormente, ter aplicação directa.

Já na introdução histórica foi referido que a primeira aplicação industrial em permuta iónica, consistiu na recuperação de isótopos radioactivos, tirando partido da grande estabilidade dos zeólitos às radiações ionizantes e às altas temperaturas resultantes do decaimento de espécies altamente radioactivas. Neste domínio, deve salientar-se a grande importância que os zeólitos tiveram na resolução dos problemas de contaminação radioactiva, no acidente nuclear de Three Mile Islande.

No início dos anos 70, outra aplicação surgiu no tratamento de esgotos para eliminação da amónia, tirando partido da elevada afinidade de alguns zeólitos para os catiões amónio.

Uma outra aplicação relativamente recente e em grande expansão, é a sua utilização como coadjuvantes de detergentes domésticos, para remoção de catiões como o cálcio e o magnésio que conferem características de dureza à água. Os zeólitos têm vantagens em relação aos desendurecedores comerciais à base de compostos orgânicos, já que não são poluentes e são mais selectivos, não tendo maior custo[7].

Este grande impulso na utilização dos zeólitos nesta área, deve-se em grande parte às medidas rigorosas de protecção do meio ambiente[18].

A utilização dos zeólitos, como permutadores iónicos está actualmente numa fase de grande expansão, podendo referir-se mais algumas aplicações muito promissoras:

— Imobilização definitiva de compostos radioactivos de longa vida. Após a sua incorporação no zeólito, este seria calcinado a elevada temperatura, obtendo-se um material vítreo altamente impermeável.
— A utilização dos zeólitos para retirar amónia dos esgotos urbanos, pode ser estendida a esgotos industriais e agrícolas. Efectivamente, é possível obter uma combinação dos zeólitos com bactérias nitrificantes que permitem uma conversão eficiente da amónia dos esgotos em nitratos, apresentando esta "simbiose" um elevado efeito sinergético.
— A elevada selectividade de alguns zeólitos para a amónia permite também a sua utilização em "rins artificiais", possibilitando a fabricação de aparelhos de diálise portáteis[7, 19].
— Utilização como fertilizantes, dada a possibilidade da sua ligação "simbiótica" com microrganismos nitrificantes e a facilidade de transportarem catiões imprescindíveis ao crescimento de plantas (macronutrientes como o sódio e o potássio e micronutrientes como cobre, ferro ou manganês[20]).
— Utilização na alimentação de animais, melhorando as condições de saúde por um efeito aparentemente antibiótico. Nos animais ruminantes facilita a absorção de azoto não proteico, técnica já anteriormente conhecida, mas de difícil aplicação até ao aparecimento dos zeólitos como transportadores de iões amónio[20].

As aplicações anteriores referiram-se sempre à utilização dos zeólitos sintéticos. Os zeólitos naturais, particularmente em locais próximos dos jazigos, são utilizados como suplemento na produção de papel e,

também, na indústria da construção civil (Europa), incorporados em cimento[18] e em materiais cerâmicos.

4.3 Aplicações em catálise

Os zeólitos podem catalisar um elevado número de reacções químicas. Como já referimos anteriormente, os canais e cavidades dos zeólitos têm dimensões moleculares, podendo-se assim regular o acesso das moléculas aos centros activos. Essa propriedade designa-se por selectividade de forma, englobando além de efeitos puramente geométricos, efeitos cinéticos ligados à difusão.

Os zeólitos possuem elevada área específica e estabilidade térmica, podendo as suas propriedades químicas serem modificadas por permuta iónica ou tratamentos térmicos. Assim, conforme o catião de compensação, podem apresentar centros ácidos que catalisam reacções de cracking e isomerização, ou centros metálicos catalisadores de reacções de hidrogenação.

Embora exista, como vimos, uma grande variedade de zeólitos naturais e sintéticos só um número muito reduzido teve sucesso como catalisadores, sendo de salientar o zeólito Y, a mordenite e, mais recentemente, os zeólitos da série ZSM.

O conjunto das propriedades acima referidas permite a aplicação industrial dos zeólitos, como catalisadores numa elevada gama de reacções, com saliência para os processos catalíticos envolvidos na refinação do petróleo e em petroquímica.

Descreveremos a seguir as principais aplicações industriais em catálise.

Cracking catalítico

Constitui a mais importante utilização dos zeólitos em catálise, obtendo-se menos coque, menos produtos leves e mais destilados médios do que com os catalisadores amorfos de sílica-alumina, o que conduz a economias consideráveis de energia.

Os zeólitos utilizados são do tipo Y, adicionando-se catiões de terras raras (cério e lantânio) que conferem uma maior estabilidade e actividade[21].

Aproximadamente 90% das unidades industriais que utilizam zeólitos são do tipo F.C.C. (fluid catalytic cracking), com tempos de contacto catalisador-hidrocarbonetos de algumas dezenas de segundo que diminui a formação de coque e evita a degradação dos produtos pelo cracking secundário, melhorando-se assim o rendimento e a qualidade das gaolinas.

Hidroisomerização

A necessidade de obtenção de gasolinas em C_5 e C_6 de índice de octano elevado, sem adição de compostos de alquil-chumbo, exige que a mistura contenha aromáticos e isoparafinas. A título de exemplo, podemos referir que o índice de octano do n-pentano é 61,7 e o de isopentano 92,3.

Torna-se, pois, necessário em relação às isoparafinas, proceder à transformação dos C_5/C_6 que saem da refinaria, isomerizando o n-pentano e o n-hexano[22, 23, 24].

O processo industrial mais conhecido é o Hysomer da Shell[25] que utiliza catalisadores zeolíticos bifuncionais, à base de mordenite na forma ácida com 0,5% (em peso) de platina. O rendimento pode ser melhorado se ao processo catalítico for acoplado uma unidade de adsorção selectiva com zeólitos que faz a separação das i-parafinas das n-parafinas. O conjunto dos dois processos[26] é denominado processo TIP (total isomerization process) que permite obter uma mistura de hidrocarbonetos com um índice de octano de aproximadamente 90.

Hidrocracking

Desde a crise petrolífera de 1973, com a necessidade de converter uma maior quantidade de produtos petrolíferos, várias unidades de hidrocracking têm sido implantadas na Europa e, em especial, nos Estados Unidos.

O sucesso deste processo[27] deve-se em grande parte à utilização de catalisadores zeolíticos bifuncionais (metal nobre-ácido) que apresentam em relação aos catalisadores à base de sílica-alumina amorfa, uma maior actividade e uma elevada resistência aos compostos azotados.

Recentemente, para melhorar a resistência à desactivação pelo coque, têm vindo a ser efectuadas investigações[28] com catalisadores zeolíticos bimetálicos.

Produção de gasolina a partir do metanol

Este processo constitui uma das mais recentes aplicações[29] dos zeólitos tipo ZSM, que são muito selectivos, obtendo-se uma gasolina rica em aromáticos e olefinas, não contendo hidrocarbonetos mais pesados do que os tetrametil-benzenos.

Este tipo de zeólitos devido à sua estrutura particular sem grandes cavidades, apresenta uma elevada resistência à desactivação pelo coque. Efectua, além disso, o chamado "controlo do tráfico molecular"[30], impedindo a contradifusão dos reagentes.

Conclusões

Os zeólitos são materiais com um futuro extremamente promissor, pois além das suas actuais aplicações em adsorção, permuta iónica e catálise, muitas outras aplicações são previsíveis.

Existe, um número elevado de centros de investigação universitários e industriais, trabalhando no sentido de melhorar as propriedades dos materiais zeolíticos já existentes, por alteração da sua estrutura e composição,

e, também, para obtenção de novos materiais capazes de satisfazerem às exigências impostas pela evolução tecnológica dos processos industriais.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Farinha Portela as valiosas sugestões para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. J.W. McBain, "The sorption of gases and vapours by solids", Routledge and Sons, 1932.
2. R.M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind. 64, 130, 1945.
3. R.M. Barrer, J. Chem. Soc. 127, 1948.
4. D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, and T.L. Thomas, J. Amer. Soc. 78, 5963, 1956.
5. R.M. Milton, U.S. Patent, 2.882.244 (1959).
6. D.W. Breck, U.S. Patent, 3.130.007 (1964).
7. J. Sherman, em "Zeolites: Science and Technology", Eds. F. Ramôa Ribeiro et al., Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1980.
8. D.E.W. Vaughan, em "Properties and Applications of Zeolites" Ed. R.P. Townsend, The Chemical Society, London, 1980.
9. A.P. Bolton, em "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J. Rabo, American Chemical Society, Washington, 1976.
10. D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", J. Wiley and Sons, New York, 1974.
11. F. Ramôa Ribeiro, C. Marcilly, em "Recent Progress Reports, 5th Int. Conf. on Zeolites", Eds. R. Sersale et al., p. 135, Giannini, Napoli, 1981.
12. F. Ramôa Ribeiro, C. Marcilly, G. Thomas, C.R. Academie des Sciences, Paris, 431, 287-C, 1978.
13. F. Ramôa Ribeiro, C. Marcilly, Revue Inst. Français du Pétrole, 405-428, XXXIV, 1979.
14. A. Kessock, J.P. Fris, Hydrocarbon Processing, 44, 1965.
15. Hydrocarbon Processing, 166, April, 1979.
16. C. Kenney, em "Zeolites: Science and Technology" Eds. F. Ramôa Ribeiro et al., Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984.
17. M.J. Schwerger. H.G. Smolka, em "Properties and Applications of Zeolites", Ed. R.P. Townsend, The Chemical Society, London, 1979.
18. E.M. Flanigen, em "Zeolites: Science and Technology" Eds. F. Ramôa Ribeiro et al., Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984.
19. S.R. Ash, G. Barite, J.A. Thornhill, J.D. Sherman, N.H. Wang, Trans. Am. Soc. Artit. Intern. Organs. 111, 46, 1980.
20. D.W. Breck, em "Properties and Applications of Zeolites", Ed. R.P. Townsend, The Chemical Society, London 1979.
21. F. Lemos, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, 1984.
22. F. Ramôa Ribeiro, Tese de Doutoramento, Poitiers, 1980.
23. F. Ramôa Ribeiro, C. Marcilly, M. Guisnet, J. Catal., 78, 267, 1982.
24. F. Ramôa Ribeiro, C. Marcilly, M. Guisnet, J. Catal., 78, 275, 1982.
25. Hydrocarbon Process, 212, 53(9), 1974.
26. Hydrocarbon Process, 101, May, 1973.
27. J.P. Franck, C. Marcilly, em "Catalysis by Zeolites", Eds. B. Imelik et al., Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 1980.
28. C. Henriques, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, 1984.
29. C. Chang, "Hydrocarbons from Methanol", Marcel Dekker, New York, 1983.
30. E. Derouane, em "Zeolites: Science and Technology", Eds. F. Ramôa Ribeiro et al., Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984.

A TRANSMISSÃO DO CALOR EM RELATIVIDADE

António Brotas

HOMENAGEM AO PROFESSOR ANTÓNIO DA SILVEIRA

RESUMO:

O estudo relativista da transmissão do calor nos sólidos não pode ser isolado do estudo das suas deformações dado em Relatividade todos os sólidos, incluindo os rígidos, serem deformáveis. (Estão votadas ao fracasso todas as tentativas para estabelecer uma equação relativista da transmissão do calor em "sólidos indeformáveis").

As equações conjuntas e invariantes do movimento e da evolução da temperatura numa barra elástica em que há transmissão do calor (incógnitas $T = T(x,x_4)$; $\bar{x} = \bar{x}(x,x_4)$) podem ser obtidas a partir das equações:

$$\text{I} \qquad \partial_x \left(\frac{p_o + \frac{2q_o}{c}\beta + \beta^2 \rho_o c^2}{1-\beta^2} \right) + \partial_{x_4} \left(\frac{\beta p_o + (1+\beta^2)\frac{q_o}{c} + \beta \rho_o c^2}{1-\beta^2} \right) = 0$$

e

$$\text{II} \qquad \partial_x \left(\frac{\beta p_o + (1+\beta^2)\frac{q_o}{c} + \beta \rho_o c^2}{1-\beta^2} \right) + \partial_{x_4} \left(\frac{\beta^2 p_o + \frac{2q_o}{c}\beta + \rho_o c)^2}{1-\beta^2} \right) = 0$$

que traduzem a conservação da quantidade de movimento e da energia ($\bar{x}$ coodenadas dos pontos da barra; p_o, ρ_o, q_o: pressão, densidade e fluxo do calor no referencial próprio local).

Subsiste o problema da escolha das relações constitutivas:

$$\text{III} \qquad \rho_o = \rho_o(s,T);\ p_o = p_o(s,T);\ K = K(s,T)$$

(s deformação) e da escolha entre as equações:

$$\text{IV} \qquad q_o = K\frac{\partial T}{\partial \bar{x}} \quad \text{ou} \quad q_o = K\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{x}} + R\frac{\Upsilon_o}{c^2}T\right).$$

ABSTRACT

Heat transmission in Relativity

The relativistic study of the transmission of heat in solids cannot be isolated from the study of their deformations as in Relativity all the solids including the so called rigid bodies are deformable. (Any attempt to establish a relativistic equation for the transmission of heat in "indeformable solids" is doomed to failure).

The simultaneous and invariant equations of the movement and the temperature of a bar with heat transmission ($T = T(x, x_4)$; $\bar{x} = \bar{x}(x, x_4)$) may be obtained from the equations I and II which correspond to conservation of both the linear momentum and energy. ($\bar{x}$ denotes the coordinates of the material points of the bar; p_o, ρ_o, q_o denote pressure, density and heat flux in the local coordinate system).

The problem of choosing constitutive relations III and of choosing between the equations IV remains open.

A TRANSMISSÃO DO CALOR EM RELATIVIDADE

A transmissão do calor é de todos os grandes capítulos da Física abordáveis em termos de equações às derivadas parciais o único até hoje "rebelde" a um tratamento relativista.

A possibilidade de transmitir instantaneamente sinais (provocar alterações da temperatura) a distâncias afastadas, prevista pela equação de Fourier, choca-se com o

Original recebido para publicação em 8/6/85.

valor limite c das velocidades de propagação das partículas e dos sinais imposto pela Relatividade.

O natural numa situação como esta (a ideia que primeiro ocorre) é a de substituir a equação de Fourier por outra tida por mais exacta, que satisfaça às exigências da Relatividade e com ela se reencontre no limite $c \to \infty$. Vários autores se empenharam nesta tarefa ao que parece sem resultados convincentes. (Informações sobre o assunto podem, por exemplo, ser encontradas no livro relativamente recente de A. Bressan [1]).

Note-se que nesta abordagem o problema não é o da exigência de uma invariância relativista.

Sendo (x,t) as coordenadas de um referencial S em que esteja imóvel uma barra, (x',t') as coordenadas de um outro referencial S' em movimento em relação ao primeiro com a velocidade v, e T a temperatura medida com termómetros fixos na barra, nada exige que as funções T(x,t) e T(x',t') verifiquem a mesma equação (ou, por outras palavras, que a equação de T(x,t) fique invariante na transformação de Lorentz $(x,t) \to (x',t')$).

Com efeito, no segundo referencial a barra está em movimento com a velocidade -v e é normal que esta velocidade figure na equação de T(x',t'). A barra desempenha aqui o papel de "ether" — o tal "ether" que não foi encontrado para o Electromagnetismo e cuja não existência se traduz pela invariância das equações de Maxwell.

Penso saber a razão do fracasso das tentativas referidas e da situação de impasse em que se encontra a teoria relativista da transmissão do calor.

A explicação parece de resto simples: à boa maneira de Fourier os relativistas continuaram a estudar a transmissão do calor numa barra indeformável (correspondente ao modelo de corpo rígido-indeformável de Born (1909), modelo que deu origem a inúmeros paradoxos em Relatividade).

Críticas relativamente recentes (ver por exemplo [2] e [3]) parece mostrarem, com toda a evidência, que este modelo de corpo rígido indeformável deve ser substituído por modelos de corpos rígidos deformáveis dotados de convenientes leis elásticas.

No caso da transmissão do calor, sendo a barra elástica, ela deve sofrer deformações sempre que haja variações do fluxo de calor dado que a elas correspondem variações na transmissão da energia e da quantidade de movimento.

Esta interacção entre transmissão do calor e elasticidade, que não pode ser ignorada em Relatividade, **nem no caso limite dos corpos rígidos** (e com mais forte razão no caso dos corpos menos rígidos), não foi, que o saibamos, até hoje considerada.

☆

☆ ☆

Como escrever então as equações conjuntas da evolução da temperatura e do movimento de uma barra elástica no caso de haver transmissão do calor?

O problema pode ser resolvido com uma extensão do método (ver por exemplo [4]) que permite no caso adiabático chegar por duas vias diferentes (a partir da conservação da energia e a partir da conservação da quantidade de movimento) à equação do movimento de uma barra.

Sejam (x,t) as coordenadas de um referencial S (qualquer) e $\bar{x}$ as coordenadas "fixas" dos pontos da barra deformável. O movimento e a evolução da temperatura podem ser descritos por: $\bar{x} = \bar{x}(x,t)$ e $T = T(x,t)$.

Representemos por q_0 $(\bar{x},t)$ o vector fluxo de calor no referencial próprio S' da secção $\bar{x}$ da barra no instante considerado. O seu significado é o seguinte: cada secção $\bar{x}$ da barra é atravessada no referencial S' que a acompanha (e que regra geral muda de instante para instante) pela energia: $dE = q_0 A\, dt'_p$ (dt'_p tempo próprio de S'; $dt'_p = \sqrt{1-\beta'^2}\, dt$; $\beta' = \frac{v'}{c}$; v' velocidade de S' em relação a S; A secção da barra). O vector q_0 é um fluxo de calor dada a secção $\bar{x}$ estar imóvel em S' e ser portanto nulo (em S') o trabalho transmitido de um para outro lado de $\bar{x}$. Usando $\bar{x} = \bar{x}(x,t)$ podemos escrever $q_0 = q_0(x,t)$.

As componentes do tensor impulsão energia em $\bar{x}$ no instante considerado nas coordenadas $(x', x'_4 = ct')$ associadas ao referencial próprio local S' escrevem-se:

1)
$$T^{\alpha'\beta'} = \begin{vmatrix} p_0 & 0 & 0 & \frac{q_0}{c} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{q_0}{c} & 0 & 0 & \rho_0 c^2 \end{vmatrix}$$

Num material sem "memória" p_0 e ρ_0 (pressão e densidade no referencial próprio S') só devem depender da temperatura e da deformação que exprimimos por meio de:

2)
$$s = \frac{\frac{\partial x}{\partial \bar{x}}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial t}\right)^2}}\ ;\ \beta = \frac{v}{c}\ ;\ v = \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{-\frac{\partial \bar{x}}{\partial t}}{\frac{\partial \bar{x}}{\partial x}}$$

Escrevemos pois:

3a) $p_0 = p_0(s,T)$

3b) $\rho_0 = \rho_0(s,T)$

Para q_O a Física Clássica sugere a fórmula:

4) $$q_O = K \frac{\partial T}{\partial \bar{x}}$$

com K eventualmente dependente de s e T.

Em Relatividade o aparecimento da constante c abre a possibilidade de escrevermos fórmulas dimensionalmente correctas do tipo:

4') $$q_O = K \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{x}} + R \frac{\Upsilon_O}{c^2} T\right)$$

em que figura a aceleração Υ_o no referencial próprio e em que R é uma grandeza adimensional, eventualmente um número puro. Precisamos assim, de conhecer:

5) $$K = K(s, T)\,;\; R = R(s, T).$$

Deixemos de momento de lado a discussão destas fórmulas 4 e 4' e da procura das relações constitutivas 3 e 5.

As transformações de Lorentz permitem-nos a partir das componentes do tensor impulsão energia em S' conhecer as componentes em S. Feitos os cálculos obtemos:

6) $$T^{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \dfrac{p_O + \frac{2q_O}{c}\beta + \beta^2\rho_O c^2}{1-\beta^2} & O & O & \dfrac{\beta p_O + (1+\beta^2)\frac{q_O}{c} + \beta\rho_O c^2}{1-\beta^2} \\ O & O & O & O \\ O & O & O & O \\ \dfrac{\beta p_O + (1+\beta^2)\frac{q_O}{c} + \beta\rho_O c}{1-\beta^2} & O & O & \dfrac{\beta^2 p_O + \frac{2q_O}{c}\beta + \rho_O c^2}{1-\beta^2} \end{vmatrix}$$

As duas equações de conservação:

7) $$\partial_\alpha T^{1\alpha} = O \quad ; \quad \partial_\alpha T^{4\alpha} = O$$

traduzem-se por:

7a) $$\partial_x\left(\frac{p_O + \frac{2q_O}{c}\beta + \beta^2\rho_O c^2}{1-\beta^2}\right) + \partial_{x_4}\left(\frac{\beta p_O + (1+\beta^2)\frac{q_O}{c} + \beta\rho_O c^2}{1-\beta^2}\right) = O$$

7b) $$\partial_x\left(\frac{\beta p_O + (1+\beta^2)\frac{q_O}{c} + \beta\rho_O c^2}{1-\beta^2}\right) + \partial_{x_4}\left(\frac{\beta^2 p_O + \frac{2q_O}{c}\beta + \rho_O c^2}{1-\beta^2}\right) = O$$

No caso de termos resolvido o problema da escolha entre as equações 4 e 4' e das relações constitutivas 3 e 5, introduzindo esses elementos nestas equações obtemos um sistema de equações diferenciais de segunda ordem em que as incógnitas são as funções $\bar{x} = \bar{x}(x, x_4)$ e $T = (x, x_4)$. É o sistema que procuramos. Note-se que as equações 7 são invariantes na passagem das coordenadas (x, x_4) de S para as coordenadas (x^*, x^*_4) de um qualquer outro referencial S*.

☆

☆ ☆

Voltemos um pouco atrás e consideremos um material (que para simplificar suporemos homogénio) não condutor ou muito mau condutor ($K \simeq O$; $R \simeq O$) o que implica ser nulo ou quase nulo o fluxo de calor ($q_O \simeq O$).

Admitamos uma situação inicial em que s = 1 e T = const. em todos os pontos, a partir da qual o material evolui adiabaticamente ($q_O \simeq O$). Em todos os pontos a temperatura estará directamente relacionada com s pela equação de uma adiabatica $T = T_{ad}(s)$. Introduzindo esta relação em 3b obtemos:

8) $$\rho_O = \rho_O[s, T_{ad}(s)) = \rho_{O_{ad}}(s)$$

que nos relaciona ρ_O com s sobre a referida adiabatica. (Designaremos por ρ_o^o a densidade no referencial próprio no estado inicial).

A partir de 8 podemos com facilidade relacionar a pressão com s sobre a mesma adiabatica. (Basta relacionar a variação de ρ_O com o trabalho recebido numa deformação). Temos:

9) $$p_O = -\rho_{O_{ad}} c^2 - \frac{d\rho_{O_{ad}}}{ds} s c^2$$

Em textos anteriores [1] e [5] estudamos os casos particulares:

10) $$\rho_O = \frac{\rho_o^o}{2}\left(\frac{1}{s^2} + 1\right); \; p_O = \frac{\rho_o^o c^2}{2}\left(\frac{1}{s^2} + 1\right)$$

e

10') $$\rho_O = \rho_o^o \frac{\sqrt{1 - F^2 + F^2 s^2 - F^2 s}}{(1 - F^2)\, s}\,;$$

$$p_O = \rho_o^o c^2 \frac{F^2}{1 - F^2}\left[1 - \frac{s}{\sqrt{1 - F^2 + F^2 s^2}}\right]$$

Em que F é um coeficiente característico do material ($O < F \leq 1$) que respeitam a relação 9 entre ρ_O e p_O, típica das evoluções adiabaticas, e que correspondem, o primeiro ao caso limite do corpo rígido (em que as ondas de choque longitudianais se propagam com a velocidade c) e o segundo aos materiais em que as ondas de choque se propagam sem dispersão com uma velocidade inferior a c.

Consideremos agora o caso adiabatico mais geral de $\rho_{O_{ad}} = \rho_{O_{ad}}(s)$ ser qualquer, por ora sem outras restrições além de ser uma função decrescente (passarmos a escrever simplesmente $\rho_{O_{ad}} = \rho_{O_{ad}}(s)$).

Sendo $q_O = O$, as equações de conservação escrevem-se:

11a $$\partial_x\left[\frac{\beta}{1-\beta^2}(p_O + \rho_O c^2)\right] + \partial_{x_4}\left[\frac{\beta^2 p_O + \rho_O c^2}{1-\beta^2}\right] = 0$$

e

11b $$\partial_x\left[\frac{p_O + \beta^2\rho_O c^2}{1-\beta^2}\right] + \partial_{x_4}\left[\beta\frac{p_O + \rho_O c^2}{1-\beta^2}\right] = 0$$

Usando 9 para eliminar p_o obtemos:

$$12a \qquad \partial_x\left[\rho_o + \frac{\frac{d\rho_o}{ds}.s}{1-\beta^2}\right] + \partial_{x_4}\left[\frac{\beta\frac{d\rho_o}{ds}.s}{1-\beta^2}\right] = 0$$

e

$$12b \qquad \partial_x\left[\frac{\beta}{1-\beta^2}\frac{d\rho_o}{ds}.s\right] + \partial_{x_4}\left[-\rho_o + \frac{\beta^2\frac{d\rho_o}{ds}.s}{1-\beta^2}\right] = 0$$

Desenvolvidos os cálculos obtemos:

$$13a) \qquad a\left[(2-\beta^2)\frac{\partial s}{\partial x} + s\frac{2\beta}{1-\beta^2}\frac{\partial\beta}{\partial x} + \beta\frac{\partial s}{\partial x_4} + s\frac{1+\beta^2}{1-\beta^2}\frac{\partial\beta}{\partial x_4}\right] + \frac{da}{ds}s\left[\frac{\partial s}{\partial x} + \beta\frac{\partial s}{\partial x_4}\right] = 0$$

$$13b) \qquad a\left[\beta\frac{\partial s}{\partial x} + s\frac{1-\beta^2}{1-\beta^2}\frac{\partial\beta}{\partial x} - \frac{\partial s}{\partial x_4} + 2\beta^2\frac{\partial s}{\partial x_4} + a s\frac{2\beta}{1-\beta^2}\frac{\partial\beta}{\partial x_4}\right] + \frac{da}{ds}s\left[\beta\frac{\partial s}{\partial x} + \beta^2\frac{\partial s}{\partial x_4}\right] = 0$$

(para simplificar escrevemos $a = \frac{\partial\rho_o}{\partial s}$).

Utilizando agora a expressão 2 de S e usando as notações:

$$14) \quad \nabla_1 = \frac{\partial\bar{x}}{\partial x}\ ;\ \nabla_4 = \frac{\partial\bar{x}}{\partial x_4}\ ;\ \nabla_{11} = \frac{\partial^2\bar{x}}{\partial x^2}\ ;$$

$$\nabla_{44} = \frac{\partial^2\bar{x}}{\partial x_4^2}\ ;\ \nabla_{41} = \nabla_{14} = \frac{\partial^2\bar{x}}{\partial x\partial x_4}$$

obtemos após cálculos triviais mas bastante longos:

$$15a) \quad \frac{-\nabla_1}{(\nabla_1^2-\nabla_4^2)^{3/2}}\left\{a\left[\nabla_{11}(2+\frac{\nabla_4^2}{\nabla_1^2}) + \nabla_{44}\left[1+2\frac{\nabla_4^2}{\nabla_1^2}\right] - 6\nabla_{14}\frac{\nabla_4}{\nabla_1}\right] + \frac{da}{ds}s\ \nabla_1\left[\nabla_{11} - 2\nabla_{14}\frac{\nabla_4}{\nabla_1} + \nabla_{44}\frac{\nabla_4}{\nabla_1^2}\right]\right\} = 0$$

$$15b) \quad \frac{-\nabla_4}{(\nabla_1^2-\nabla_4^2)^{3/2}}\left\{a\left[\nabla_{11}(2+\frac{\nabla_4^2}{\nabla_1^2}) + \nabla_{44}\left[1+2\frac{\nabla_4^2}{\nabla_1^2}\right] - 6\nabla_{14}\frac{\nabla_4}{\nabla_1}\right] + \frac{da}{ds}s\ \nabla_1\left[\nabla_{11} - 2\nabla_{14}\frac{\nabla_4}{\nabla_1} + \nabla_{44}\frac{\nabla_4}{\nabla_1^2}\right]\right\} = 0$$

Vemos, assim, que a partir da conservação da quantidade de movimento e a partir da conservação da energia chegamos, não exactamente à mesma equação, mas a duas equações que diferem nos factores diferentes que multiplicam uma parte comum. Note-se que, como não podia deixar de ser, todas as configurações estacionárias $\bar{x}=\bar{x}(x)$; $\nabla_4\bar{x}=O$ verificam a segunda equação, a da conservação da energia, mas regra geral não verificam a primeira. (Verificam a primeira as soluções $\bar{x}=\bar{x}(t)$; $\nabla_1\ \bar{x}=O$; $s=O$, só interpretáveis como barras comprimidas ao extremo que se deslocam com velocidade infinita, não aceitáveis pois na Relatividade corrente).

Tirando estes dois casos extremos, as soluções de 15a e 15b são comuns e verificam a equação que escrita em notações correntes toma a forma:

$$16) \quad a\left(\frac{\partial^2\bar{x}}{\partial x^2}\left(2+\frac{(\frac{\partial\bar{x}}{\partial x_4})^2}{(\frac{\partial\bar{x}}{\partial x})^2}\right) + (\frac{\partial^2\bar{x}}{\partial x_4^2})^2\left(1+2\frac{(\frac{\partial\bar{x}}{\partial x_4})^2}{(\frac{\partial\bar{x}}{\partial x})^2}\right) - 6\frac{\partial^2\bar{x}}{\partial x_4\partial x}\frac{\frac{\partial\bar{x}}{\partial x_4}}{\frac{\partial\bar{x}}{\partial x}}\right] + \frac{da}{ds}s\left[\frac{\partial^2\bar{x}}{\partial x^2} - 2\frac{\partial^2\bar{x}}{\partial x\partial x_4}\frac{\frac{\partial\bar{x}}{\partial x_4}}{\frac{\partial\bar{x}}{\partial x}} + \frac{\partial^2\bar{x}}{\partial x_4^2}\frac{(\frac{\partial\bar{x}}{\partial x})^2}{(\frac{\partial\bar{x}}{\partial x})^2}\right] = 0$$

com s dado por 2. Para termos a equação correspondente a um caso particular basta precisar $a = \frac{d\rho_o}{ds}$; $\rho_{o_{ad}}(s)$. (A equação correspondente ao caso particular 10' foi apresentada em [4]). Encontrada uma solução da equação 16 a equação de estado 3a permite em seguida determinar $T = T(x,x_4)$.

Em linguagem algo simplificada podemos dizer que encontramos a equação 16 por dois caminhos. De facto, o que encontramos foi um sistema de duas equações iguais (diferindo embora num factor). Este sistema em que só figura $\bar{x} = \bar{x}(x,x_4)$ transforma-se no caso $q_o \neq O$, ($K \neq O$, $R \neq O$) no sistema de duas equações diferentes obtido a partir de 7 em que figuram as incógnitas $\bar{x} = \bar{x}(x;x_4)$ e $T = T(x,x_4)$ que só podem, em consequência, ser determinadas em conjunto e não isoladamente uma da outra.

☆

☆ ☆

No que diz respeito às relações constitutivas 3 e 5 o problema põe-se do seguindo modo:

São admissíveis as relações expressas por quaisquer

funções? Há limitações impostas pelo seu significado físico (como é, por exemplo, a condição de a função apresentada em 8 ser decrescente)? Há entre elas relações impostas por princípios gerais (como a relação 9)? Quais são as leis correspondentes aos casos limites e particularmente simples (como o são, por exemplo os casos 10 e 10' na hipótese adiabática)?

São problemas em aberto.

Um outro problema em aberto é o da escolha entre as fórmulas 4 e 4'.

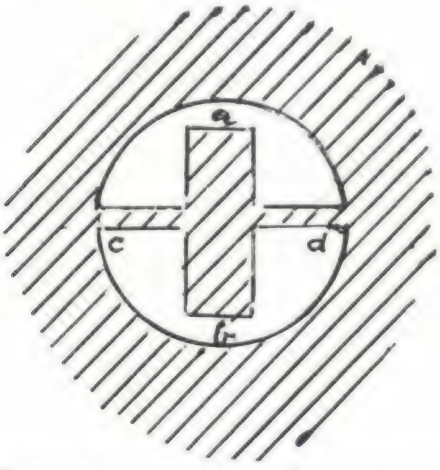
Estando a temperatura relacionada com a energia e tendo a energia massa deve sofrer o efeito da aceleração. (Em particular, o equilíbrio térmico é o equilíbrio de determinado tipo de energia que tem massa e como tal deve ser influenciado pelas acelerações).

Uma experiência para averiguar qual das duas fórmulas é a correcta pode ser a seguinte: num disco com termómetros em vários pontos basta verificar, atingida a situação estacionária ($q_0 = O$), se a temperatura é a mesma em pontos situados a diferentes distâncias do centro. Caso sim é válida a fórmula 4, caso não a fórmula 4' com $R \neq O$.

Não cremos que os experimentadores consigam nos tempos mais próximos precisões suficientes para detectar eventuais diferenças de temperatura... sem partir o disco.

Restam-nos experiências conceptuais.

O que é um termómetro? Podemos imaginar que no interior de um material com determinado estado de tensão e temperatura é feito um pequeno cavado esférico (fig. 1) tendo no seu interior uma barreta ab ligada ao material por uma ponte condutora cd. O comprimento da barreta sendo independente do estado de tensão pode servir para medir T. Naturalmente que a temperaturas mais altas correspondem maiores quantidades de energia na barreta.



Admitamos agora que numa barra que roda em torno de um ponto O há nos pontos A e B ($\overline{OA} < \overline{OB}$) dois cavados com barretas. A maiores ou menores temperaturas correspondem maiores ou menores quantidades de energia "térmica" acumulada nas barretas onde não há energia elástica. Na situação estacionária o equilíbrio térmico mantém-se entre regiões vizinhas. Mas mantendo-se tudo na mesma tudo se passa como se o equilíbrio se estabelecesse directamente entre a barreta colocada em A e a barreta colocada em B. Parece, assim, que nas situações estacionárias a distribuição de temperatura pode ser analizada independentemente do estado de tensão. Ora tendo a energia "térmica" massa as acelerações tendem a transmiti-la de A para B razão pela qual a temperatura em B deve ser superior à temperatura em A (e válida a fórmula 4' com R negativo). Na verdade talvez seja só a intuição, estado embrionário do raciocínio, o que nos faz preveligiar a fórmula 4' relativamente à 4.

Não pensamos que os matemáticos se possam seriamente ocupar nos tempos mais próximos do estudo de equações como a equação 16. No caso a três dimensões a situação é muito mais complicada. No caso adiabático, postuladas as relações constitutivas e escrito o sistema de equações conjunto para $T = T(x_i, x_4)$ e para os três $\bar{x}_j = \bar{x}_j(x_i, x_4)$, que ainda não sabemos escrever mas que alguém escreverá um dia, o estudo das suas soluções afigura-se bem difícil. Mas mesmo antes desse trabalho estar feito um físico pode desde já ter a convicção de que, sob reserva das relações constitutivas terem sido convenientemente escolhidas, no final, se irá encontrar o limite c para a velocidade de propagação dos sinais que os relativistas procuram desde o início incluir na teoria da transmissão do calor. Não se trata neste caso de uma questão de intuição, mas de algo mais sólido, é uma questão de confiança, de "fé", na coerência global das construções baseadas nos grandes princípios.

BIBLIOGRAFIA

1 — Aldo Bressan — Relativistic Theories of Materials, Springer (1978)
2 — António Brotas — Técnica 449 (1980)
3 — Luís Bento — International Journal of Theorical Physics. Vol. 24, N.º 6, 1985.
4 — A. Brotas e J.C. Fernandes n.º 1/84
5 — A. Brotas e F.C. Fernandes (Técnica 461 (1980))

VIABILIDADE ECONÓMICA DE BATERIAS DE LÍTIO PARA VEÍCULOS ELÉCTRICOS

C.A.C. de Sequeira
Laboratório de Electroquímica, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal

RESUMO

A mutação que se perspectiva para a indústria de transportes rodoviários com o desenvolvimento de veículos eléctricos tem interessado os poderes públicos nacionais e comunitários da Europa, os quais têm vindo a investir elevadas somas de dinheiro em projectos de investigação e desenvolvimento no sector dos veículos de tracção eléctrica.

No ano lectivo de 1981/82, o autor desta comunicação esteve integrado num desses projectos. Por essa ocasião iniciaram-se estudos sistemáticos duma célula totalmente sólida de Li/polímero/V_6O_{13}, bem como dos materiais que a constituem.

O conceito duma bateria de tracção totalmente sólida é revolucionário pelo que é prudente fazer uma pausa no seu desenvolvimento e aproveitar essa pausa para tentar, embora duma forma necessariamente preliminar, analisar a viabilidade tecnológica e estimar os custos de manufactura envolvidos num tal projecto. É essa tentativa que se apresenta aqui. Baseados nos resultados laboratoriais obtidos com pequenas células iguais à que se esquematiza na Fig. 1, bem como em informação colhida junto de fabricantes de produtos químicos e de baterias e de industriais do sector automóvel, foi possível conceber uma bateria que, uma vez devidamente desenvolvida, será um concorrente sério face a outras baterias de tracção e irá brevemente servir de ponta de lança do desenvolvimento acelerado do sector de viaturas de tracção eléctrica.

ABSTRACT

In this paper an outline design study has been made for an all-solid-state lithium electric vehicle traction battery based upon an extrapolation of the results for small--scale laboratory cells. With a bipolar battery design it is shown that very high energy densities (425 Wh/kg and 530 Wh/l) are potentially attainable at realistic-power densities. Preliminary calculations indicate a materials of construction only cost of around 6000 escudos/KWh for the battery modules. This figure may be reduced to 4000--5000 escudos/KWh by lowering the cost of the lithium salt in the polymer electrolyte and of the intercalation compound in the cathode. It is concluded that on present technical and cost considerations the selling price of traction batteries for some existing electric vehicles is economically viable, and this novel battery concept holds considerable promise and merits further research and development.

Original recebido para publicação em 5/12/85.

CÉLULA LABORATORIAL MODELO

O sistema electroquímico "mais prometedor", ou seja, que presentemente serve de base ao nosso estudo conceptual, é do tipo:

Litio$^-$ (ou Li/Al)	Electrólito polimérico $(PEO)_xLiF_3CSO_3$	$V_6O_{13}^+$ (compósito polimérico)

em que o electrólito é uma solução sólida de sulfonato de trifluormetano de lítio em óxido de polietileno. O cátodo compósito de óxido de vanádio, V_6O_{13} é composto por V_6O_{13} (22,5%), polímero (25,0%) e negro de acetileno (2,5%); a porosidade quantifica os restantes 50% da sua composição volumétrica. A célula descarrega-se reversivelmente a 120-140°C de acordo com a reacção:

$$8Li + V_6O_{13} \rightleftharpoons Li_8V_6O_{13}$$

variando as tensões aos terminais entre 3,0-1,7 volts ou 2,7-1,4 volts, consoante se trate de ânodos de Li ou Li/Al, respectivamente.

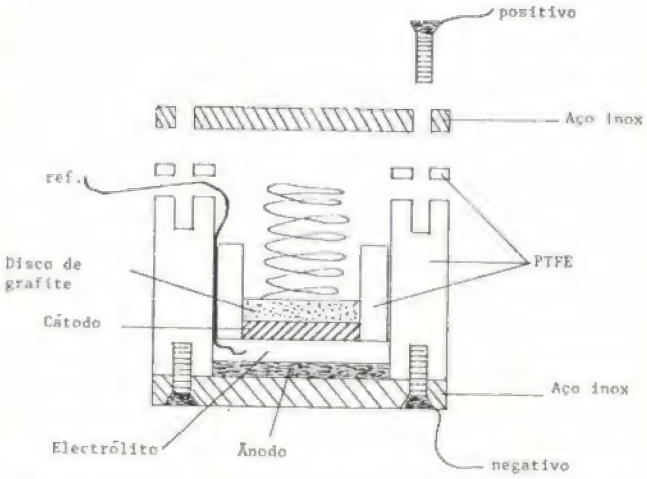


Fig. 1 Célula laboratorial de Li/polímero/V_6O_{13}

Com células unitárias consistindo de

Li (500 μm)	Polímero (25 μm)	V_6O_{13}(50 μm)

foi possível obter rendimentos catódicos iniciais da ordem de 100% para descargas de 0,25 mA/cm² (duração de descarga: 10 h) e da ordem de 50% para descargas de 0,8 mA/cm² (duração de descarga: 3 h). Foi também possível manter correntes de pico da ordem de 1,5 mA/ /cm² (regime de descarga: 1,7 h) durante vários minutos.

Para os objectivos do presente estudo, adoptou-se uma densidade de corrente de 0,25 mA/cm² e uma duração da descarga de 10 h. Trata-se de valores compatíveis com ciclos de vida longos em acumuladores bem dimensionados. Para o cálculo das energias de pico (energias necessárias quando o veículo eléctrico é submetido a acelerações rápidas), adoptou-se a d.d.c. de 1,5 mA/cm².

ESPESSURA DOS ELÉCTRODOS

Recorrendo às leis de Faraday, é fácil mostrar que para fornecer uma corrente de 0,25 mA/cm² durante 10 horas a bateria a conceber basear-se-á em "bolachas" delgadas com as espessuras aproximadas:

Li 24 μm	Electrólito 25 μm
V_6O_{13} 50 μm	Célula unitária 99 μm

DESIGN DE BATERIAS E CÉLULAS

As placas das baterias de acumuladores de chumbo poderão atingir áreas da ordem de 20 cm × 20 cm. Seleccionaram-se estas dimensões para os eléctrodos e electrólito da nossa célula. Por conseguinte, a 0,25 mA/cm², a célula unitária debitará uma corrente de 100 mA e apresentará uma tensão aos terminais de 2,4V (tensão média para o caso de ânodos de lítio).

Vinte destes acumuladores ligados em série a debitar 100 mA apresentam uma tensão aos bornes de 48V. Trinta destas unidades bipolares, ligadas em paralelo, originam uma "bateria unitária" de 600 células, que debita 3A e apresenta uma tensão aos bornes de 48V. Admitindo que a descarga se processa continuamente durante 10 horas, a bateria unitária terá uma capacidade de 30 Ah a 48V, ou seja, terá uma energia útil de 1440 Wh.

Ao tentar conceber os recipientes das células assumiu-se que os bipólos metálicos têm a espessura de 1 μm e que os colectores de corrente têm 12 μm de espessura (filme polimérico com 10 μm de espessura sustentando uma camada metalizada com 2 μm de espessura). A espessura da bateria unitária pode agora calcular-se:

600 células com espessura unitária de 99 μm	5,94 cm
540 bipólos com espessura unitária de 1 μm	0,054 cm
60 colectores de corrente c/ espessura unitária de 12 μm	0,072 cm
Espessura total da bateria	6,066 cm

O recipiente da bateria unitária, fabricado de folha de aço inox com 0,25 mm de espessura, terá as dimensões internas 20,1 cm de largura × 22,5 cm de altura × × 6,1 cm de espessura. Propõe-se deixar 2,5 cm de altura acima das placas para acomodar as barras de união e os bornes.

ENERGIAS ESPECÍFICAS

A bateria unitária tem um volume de 2,7 litros (20,1 cm × 22,5 cm × 6,1 cm) e uma energia de 1440 Wh; por conseguinte, a sua energia específica em volume é de 533 Wh/litro.

Para calcular a energia específica em peso há que considerar a massa dos constituintes individuais da bateria unitária. Estas são como se indica a seguir:

Lítio	304 g
Electrólito	720 g
Compósito de V_6O_{13}	1946 g
Bipólos metálicos	53 g
Bornes paralelos	5 g
Recipiente da bateria	293 g
Barras de união de cobre	32 g
Terminais de cobre	25 g
Peso total da bateria	3378 g

A energia específica em peso é, então, igual a 1440/ /3,378 = 426 Wh/kg.

POTÊNCIAS ESPECÍFICAS

A potência debitada continuamente (duração de descarga: 10 h) pela bateria é de 144 W (3A e 48V). Contudo, a potência de pico debitada (assumindo-se a d.d.c. de 1,5 mA/cm^2) é de 864 W para acelerações rápidas dos veículos eléctricos.

Um parâmetro a ter em consideração no design de uma bateria de tracção eléctrica é a razão energia/potência de pico. Esta razão deve ter um valor de cerca de 1 para uma furgoneta urbana e de cerca de 3 para um autocarro urbano. Para a nossa bateria, esta razão é 1,66 o que se ajusta perfeitamente com o objectivo para que se concebe.

BATERIA PARA VEÍCULOS DE TRACÇÃO ELÉCTRICA

Existem quatro viaturas europeias que são comercializadas em duas versões: a de veículos eléctricos e a de veículos de motor a gasolina ou Diesel. Presentemente, as versões eléctricas são economicamente desfavoráveis face às de combustão interna, mas esta situação alterar-se-á assim que for possível aumentar o tempo de vida das baterias ou reduzir o seu preço de venda. A substituição da bateria de Pb/ácido pelo novo conceito de bateria aqui delineado constituirá um primeiro passo nesse sentido. Para três dos veículos referidos, o uso da nova bateria levará às seguintes situações:

Veículo eléctrico	VW GOLF	PH-FIAT 900 E	DAIMLER-BENZ 207
Peso das baterias de Pb/ácido usadas	320 kg	400 kg	1000 kg
Tensão nominal	96 V	84 V	180 V
Baterias unitárias	2	2	4
ligadas em série	(96V)	(96V)	(192V)
Capacidade nominal	130 Ah	160 Ah	160 Ah
Baterias unitárias	4-5	5	5
ligadas em paralelo	(120-150Ah)	(150 Ah)	(150Ah)
Nº total de baterias	8-10	10	20
Peso das baterias de Li propostas	27-34 kg	34 kg	68 kg

Trata-se de configurações sugeridas, a título ilustrativo, mas está claro, que existem outras possibilidades. Por exemplo, a tensão aos terminais da bateria pode ajustar-se por modificações do número de acumuladores ligados em série e em paralelo.

CUSTOS DOS MATERIAIS

Os custos dos materiais foram avaliados duma maniera preliminar para o design de bateria descrito acima. As cotações globais foram obtidas de fabricantes de produtos químicos e as mais favoráveis indicam-se a seguir.

Estes valores referem-se a custos mínimos que não entram em conta com desperdícios e sobras (p/sucata). A eles há que acrescentar os custos de fabrico e de montagem; parece razoável considerar que esses custos não ultrapassariam os primeiros, de modo que o preço final da bateria rondaria os 12 000 escudos/KWH. Após adição dos gastos gerais e lucros, o preço de venda ao público deve estar ainda dentro

Custos das Matérias-Primas

Matérias-primas	g/KWh	Esc/KWh
Lítio metálico	211	1100
Polímero (PEO)	540	620
Sulfonato de Trifluormetano de lítio	218	1740
V_6O_{13}	975	2320
Negro de fumo	96	60
Bipólos metálicos	37	20
Recipiente da bateria (aço inox)	203	80
Barras de união e terminais de cobre	40	20
		5960

da gama de preços praticada com a bateria de acumuladores de chumbo (12 000 - 30 000 escudos/KWh). Além disso, é admissível a substituição de certos materiais e a redução dos seus preços; por exemplo, devem conseguir-se compostos de inserção de lítio mais baratos e também é altamente viável o uso de sais de lítio menos dispendiosos que o sulfonato de trifluormetano de lítio. Quanto às tecnologias de fabrico, deve também ser possível usar processos economicamente eficazes, nomeadamente no que respeita à obtenção de películas delgadas de lítio, de modo a reduzir o preço final da bateria.

Em conclusão, esta bateria sólida de lítio, que opera à temperatura de 120°C, com uma energia específica em volume de 530Wh/l, uma energia específica em peso de 425Wh/kg, uma razão energia/potência de pico de 1,6-1,7 e preço competitivo deve ser um concorrente sério para o mercado de veículos rodoviários de tracção eléctrica.

ON THE CALCULATION OF THE FOUR-VECTOR (k, ω/c) IN A LINEAR TRANSFORMATION OF COORDINATES. AN EXAMPLE.

Maria Hermínia Marçal*

ABSTRACT

The postulate of the general covariance of Maxwell equations provides a new insight on the problem of coordinate transformation. Thus, problems associated with inertial frames, such as the propagation, reflection or transmission of electromagnetic waves, do not necessarily require the use of the Lorentz transformation, and it can even be demonstrated that for linear transformations the formalism of the plane monochromatic wave is still possible.

Although that is not our aim in this article, the study of accelerated systems is also based on the general covariance of Maxwell equations. However, if non-linear transformations are used, the formalism of the plane monochromatic wave ceases to be adequate.

RESUMO

Postulando a covariância das equações de Maxwell abrem-se novos horizontes sobre o problema da transformação de coordenadas. Assim, os problemas ligados a referenciais de inércia, como seja a propagação, reflexão e transmissão de ondas, não exigem necessariamente a conservação da transformação de Lorentz, e até se demonstra que para transformações lineares o formalismo de onda plana e monocromática ainda é possível. Embora isso não seja feito aqui, a covariância das equações de Maxwell permite também tratar sistemas acelerados. Mas intervindo relações não lineares na transformação de coordenadas, o formalismo de onda plana e monocromática já não é possível.

1. INTRODUCTION

This article is based on material contained in the dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for a Master of Science degree[1]. However, some formal passages have been omitted and the sequence and critical analysis of the results is different, clearly demonstrating how powerful is the postulate of the general covariance of Maxwell equations.

It is indeed an immediate consequence of postulating the general covariance of Maxwell equations that a plane monochromatic wave maintains its characteristics under a linear transformation of coordinates. In fact, given two coordinate systems S and $\bar{S}$, it results from the tensor transformation law together with the uniqueness of a linear system's solution that[2]

i) To the amplitude $(F_{mn})_o$ of a plane monochromatic wave in S we can associate a certain quantity $(\bar{F}_{ik})_o$ through the relation(**)

$$(\bar{F}_{ik})_o = \frac{\partial x^m}{\partial \bar{x}^i} \frac{\partial x^n}{\partial \bar{x}^k} (F_{mn})_o \qquad (1.1)$$

$(\bar{F}_{ik})_o$, which is independent of the space-time point $(\bar{x}^i)$ for linear transformations of coordinates, will be considered from now on as the amplitude of the wave in $\bar{S}$.

ii) The phase is an invariant, $\bar{\phi} = \phi$, which, considering the tensorial nature of the four-vector (x^i), defines a new four-vector (k^i) as follows

$$\phi = k^i x_i = k^i \bar{x}_i = \bar{\phi} \qquad (1.2)$$

with $\bar{k}_i$ and k_i related by the tensor transformation law.

However it should be noted that if $\bar{S}$ is not a cartesian coordinate system, a careful interpretation of the

(*) Assistente do IST, Dep. Eng. Electrotécnica, Centro de Electrodinâmica da UTL, INIC.

(**) The conclusion is identical for contra-or covariant components.

Original recebido para publicação em 21/11/85.

four-vector (k^i) is needed. Naturally, the same remark can be made about space-time, or any other physical quantity.

Based on the fact that the characteristics of a plane monochromatic wave are maintained under a linear transformation of coordinates, we shall present a systematic method for solving the problem of reflection and transmission of electromagnetic waves by a moving medium.

As it is well known, when the medium is moving with constant velocity the problem is solved using the Lorentz transformation between two inertial frames: the laboratory frame I and the moving frame $\bar{I}$. When the transformations involved are linear, though not necessarily Lorentz transformations, the moving frame is still inertial but the coordinate system $\bar{S}$ associated with $\bar{I}$ is no longer a cartesian system. Therefore, the study of electromagnetic phenomena in $\bar{S}$ will require the postulate of the general covariance of Maxwell equations. Nevertheless, because the characteristics of a plane monochromatic wave are preserved, the classic formalism may still be used.

2. THE GALILEAN TRANSFORMATION AND THE REFLECTION AND TRANSMISSION OF ELECTROMAGNETIC WAVES BY A UNIFORMLY MOVING DIELECTRIC MEDIUM

Let S (X, Y, Z, cT) be the coordinate system associated with an inertial frame I(*). We shall call η_{ik} the metric tensor in S defined by the fundamental quadratic form

$$ds^2 = -dX^2 - dY^2 - dZ^2 + c^2 dT^2 = \eta_{ik}\, dX^i\, dX^k \tag{2.1}$$

The Galilean transformation

$$\begin{aligned} X &= \bar{x} + vt \qquad & Y &= \bar{y} \\ Z &= \bar{z} \qquad & T &= \bar{t} \end{aligned} \tag{2.2}$$

is a linear transformation relating the coordinate systems S and $\bar{S}$. Each reference point of $\bar{S}$ is seen in S moving with uniform velocity v in the X direction. Thus we can associate $\bar{S}$ with an inertial frame $\bar{I}$.

The metric tensor in $\bar{S}$, g_{ij}, obtained from relations (2.2) either by applying the tensor transformation law to η_{ik} or by imposing the invariance of the quadratic form ds^2, takes the following form

$$\begin{aligned} &g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1 \qquad g_{44} = 1-\beta^2 \qquad \beta = v/c \\ &g_{14} = g_{41} = -\beta \qquad g_{ij} = 0,\ i \neq j = 1,\ 2,\ 3 \end{aligned} \tag{2.3}$$

The Galilean transformation will be used to solve the problem of the reflection and transmission of electromagnetic waves by a lossless, non-dispersive dielectric medium moving with constant velocity.

In a previous work[1], the method was presented in detail, including calculations for a horizontally-polarized incident wave. In order to avoid fastidious repetition only the main steps and a summary of results will be presented here.

The geometry of the problem is shown in Fig. 1, and Θ is the incidence angle. In S the incident monochromatic plane wave may be written as follows

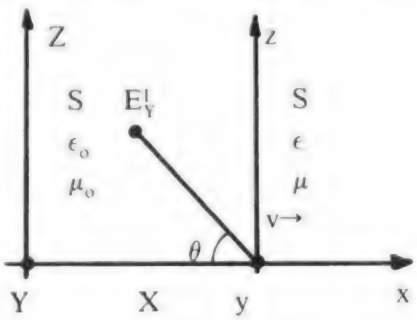


Fig. 1 Geometry of the problem

$$\begin{aligned} E^I_Y &= E^I_{oY}\, e^{j\phi^I} \\ \phi^I &= K^I_i\, X^i = \eta_{ij}\, K^{Ii}\, X^j = \\ &= \frac{\omega^I}{c}\, cT - \left(\frac{\omega^I}{c}\cos\theta\right) X - \left(-\frac{\omega^I}{c}\sin\theta\right) Y \end{aligned} \tag{2.4}$$

In the moving system $\bar{S}$, defined by (2.2), the incident wave is also a monochromatic plane wave which can be expressed as

$$\begin{aligned} \bar{E}^I_Y &= \bar{E}^I_{oY}\, e^{j\bar{\phi}^I} \\ \bar{\phi}^I &= g_{ij}\, k^{Ii}\, \bar{x}^j \end{aligned} \tag{2.5}$$

with g_{ij} given by (2.3) and K^{Ii} and k^{Ii} subjected to the tensor transformation law.

The reflected and transmitted waves are then calculated following the classical method. Thus, by imposing the boundary conditions at the interface between the two media, which is at rest in $\bar{S}$, we obtain

iii) The continuity of the phases of the incident, reflected and transmitted waves at the interface,

$$g_{ij}\, \bar{k}^{Ii}\, \bar{x}^j = g_{ij}\, \bar{k}^{Ri}\, \bar{x}^j = g_{ij}\, \bar{k}^{Ti}\, \bar{x}^j \Big|_{\bar{x}^1 = 0} \tag{2.6}$$

iv) The equality of the amplitudes of the tangential electric and magnetic fields at the interface,

$$\begin{aligned} (\bar{E}^I_o + \bar{E}^R_o)_{tg} &= (\bar{E}^T_o)_{tg} \\ (\bar{H}^I_o + \bar{H}^R_o)_{tg} &= (\bar{H}^T_o)_{tg} \end{aligned} \tag{2.7}$$

(*) Capital letters indicating a (pseudo-) cartesian system.

Table I	Inc. Wave	Refl. Wave	Trans. Wave
Disp. Eq.	$g_{ij}\,\bar{k}^{Ii}\,\bar{k}^{Ij}=0$	$g_{ij}\,\bar{k}^{Ri}\,\bar{k}^{Rj}=0$	(*)
$\bar{k}^1$	$\omega^I\,(\cos\theta-\beta)/c$	$\omega^I\,(\beta-\cos\theta)/c$	$Q\,\omega^I/c$ (**)
$\bar{k}^2$	0	0	0
$\bar{k}^3$	$-\omega^I\sin\theta/c$	$-\omega^I\sin\theta/c$	$-\omega^I\sin\theta/c$
$\bar{k}^4$	ω^I/c	$\omega^I\,\gamma^2\,(1-2\,\beta\cos\theta+\beta^2)/c$	$\omega^I\,\gamma^2\,[(1-\beta\cos\theta)+\beta\,Q]/c$
$\bar{E}_{o\bar{x}}$	$(1-\beta\cos\theta)\,E^I_{oY}$	$R_y\,\bar{E}^I_{o\bar{x}}$ (•)	$T_y\,\bar{E}^I_{o\bar{x}}$ (•)
$\bar{B}_{o\bar{x}}$	$\cos\theta\,E^I_{oY}$	(a) . $\bar{E}^R_{o\bar{y}}$ (••)	(b) . $\bar{E}^T_{o\bar{y}}$ (••)

(*) $\gamma^2\,(1-\beta^2\,n^2)\,(\bar{k}^{T1})^2+(\bar{k}^{T2})^2+(\bar{k}^{T3})^2+2\beta\,n^2\,\bar{k}^{T1}\,\bar{k}^{T4}-(1-\beta^2)\,n^2\,(\bar{k}^{T4})^2=0$
with $n^2=\epsilon\mu/\epsilon_o\,\mu_o$; $\gamma^2=(1-\beta^2)^{-1}$

(**) $Q=[n^2\,(1-\beta\cos\theta)^2-(1-\beta^2)\sin^2\theta]^{1/2}$

(•) $R_y=[(\cos\theta-\beta)-Q]/[(\cos\theta-\beta)+Q]$; $T_y=1+R_y$

(••) (a) $=(\bar{k}^{R1}+\beta\,\bar{k}^{R4})/[(1-\beta^2)\,\bar{k}^{R4}-\beta\,\bar{k}^{R1}]$; (b) $=(\bar{k}^{T1}+\beta\,\bar{k}^{T4})/[(1-\beta^2)\,\bar{k}^{T4}-\beta\,\bar{k}^{T1}]$

Table II	Inc. Wave	Refl. Wave	Trans. Wave
E_{oY}	E^I_{oY}	$R_y\,\gamma^2\,(1+\beta^2-2\beta\cos\theta)\,E^I_{oY}$	$T_y\gamma^2\,[(1-\beta\cos\theta)+\beta Q]\,E^I_{oY}$
K^1	$\omega^I\cos\theta/c$	$\gamma^2\omega^I\,[2\beta-(1+\beta^2)\cos\theta]/c$	$\gamma^2\omega^I\,[\beta\,(1-\beta\cos\theta)+Q]/c$
K^2	0	0	0
K^3	$-\omega^I\sin\theta/c$	$-\omega^I\sin\theta/c$	$-\omega^I\sin\theta/c$
K^4	ω^I/c	$\gamma^2\omega^I\,(1-2\beta\cos\theta+\beta^2)/c$	$\gamma^2\omega^I\,[(1-\beta\cos\theta)+\beta\,Q]/c$

To calculate all the components of the four-vectors $\bar{k}^{Ri}$ and $\bar{k}^{Ti}$, we use relation iii) together with the dispersion equation in $\bar{S}$ for each medium.

The reflection and transmission coefficients, and consequently the amplitudes of the electric and magnetic fields of the reflected and transmitted waves, can be calculated from relation iv), Maxwell equations and the constitutive relations of each medium. The results thus obtained are presented in Table I.

The inverse transformations of (2.2) applied to the fields in $\bar{S}$ finally lead to the reflected and transmitted waves in S, as given in Table II.

3. ANALYSIS OF THE RESULTS

The results of Table II are well known, today[3]: they reflect the changes in the amplitude, frequency — the Döppler effect — and wave vector that in the laboratory frame are to be expected in the reflected and transmitted waves by a lossless, non-dispersive dielectric medium in uniform motion. The same results would have been obtained if, keeping within the scope of special relativity, we had used the Lorentz transformation[3], instead of the Galilean transformation.

Table I presents the results obtained in the moving system $\bar{S}\,(\bar{x},\,\bar{y},\,\bar{z},\,c\bar{t})$. Naturally in another coordinate system S' $(X,\,Y,\,Z,\,c\bar{T})$(*), even if moving with the same velocity v, the conclusions would be different, and the comparison is interesting.

Let us therefore consider this new coordinate system $\bar{S}'$ and its relations with $\bar{S}$

$$\bar{X}=\bar{x}\quad \bar{Y}=\bar{y}\quad \bar{Z}=\bar{z}$$
$$\bar{T}=-\gamma\,\frac{v}{c^2}\,\bar{x}+\frac{1}{\gamma}\,\bar{t} \tag{3.1}$$

It is obvious that the time intervals measured in each system at a given reference point ($d\bar{X}=0\Rightarrow d\bar{x}=0$) are related by

$$d\bar{T}=\frac{1}{\gamma}\,d\bar{t} \tag{3.2}$$

Consequently there is no agreement in what concerns physical entities depending on time even if — and this

(*) Again a pseudo-cartesian coordinate system.

is the simplest case — the measurements are made at the same point.

It is interesting to note that identical conclusions cannot be so easily obtained for spatial measurements, since simultaneous events in S' are generally not simultaneous in S.

In fact, the absence of time-orthogonality of the metric in $\bar{S}$ forces us to a re-definition of the spatial distance, which will he given by[4], [5]

$$-dl^2 = (g_{ij} - g_{i4}\, g_{j4}/g_{44})\, d\bar{x}^i\, d\bar{x}^j \qquad (3.3)$$

$$i, j = 1, 2, 3$$

As an example the following situations may be considered:

v) In $\bar{S}$ the frequency of the incident wave is (from (2.5) and Table I)

$$\frac{\partial \bar{\phi}^1}{\partial \bar{t}} = -\omega^1\, [(\cos\theta - \beta)\, \beta - (1-\beta^2)] = \\ = \omega^1\, (1 - \beta \cos\theta) \qquad (3.4)$$

On the other hand in $\bar{S}'$ we have[3]

$$\frac{\partial \bar{\phi}^1}{\partial \bar{T}} = \gamma\, \omega^1\, (1 - \beta \cos\theta) = \gamma\, \frac{\partial \bar{\phi}^1}{\partial \bar{t}} \qquad (3.5)$$

The relation above was expected, considering (3.2)

vi) The velocity of an electromagnetic wave propagating in vacuum along the positive $\bar{Y}$ axis, measured in $\bar{S}'$ is obviously $c = d\bar{Y}/d\bar{T}$, while in $\bar{S}$ we have[4]

$$\frac{dl}{dt} = \frac{d\bar{y}}{d\bar{t}} = \frac{d\bar{Y}}{\gamma d\bar{T}} = c\sqrt{1-\beta^2} \qquad (3.6)$$

vii) The velocity of an electromagnetic wave propagating in vacuum along the positive $\bar{X}$ axis is $c = d\bar{X}/d\bar{T}$ in $\bar{S}'$, while in $\bar{S}$ it will be

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\{\gamma^2\, (d\bar{x})^2\}^{1/2}}{dt} = c\sqrt{\frac{1-\beta}{1+\beta}} \qquad (3.7)$$

with dx/dt obtained from (3.1) and equal to $c\,(1-\beta)$.

Thus, an observer in $\bar{S}$ $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{ct})$, even in the simple case of vacuum, finds discrepancies between what he measures and what he expects from the Principle of Special Relativity.

4. CONCLUSIONS

The method here presented, based on the postulate of the general covariance of Maxwell equations, is adequate for solving problems involving non-cartesian coordinates. The fact that linear transformations are used proves to be an advantage, since it is possible in this case to follow the well-known formalism of the plane monochromatic wave.

It should be noted that contrary to what happens in a cartesian coordinate system, the results thus obtained cannot be given an immediate physical meaning. This, we think, is clearly evident from the examples given.

On the other hand, although the plane wave formalism has to be dropped, the method is easily extended to non-linear transformations of coordinates. Consequently the study of accelerated systems is possible, within the postulate of the general covariance of Maxwell equations. This has been done in[1] for a very simple case of "constant" linear acceleration — hyperbolic motion.

REFERENCES

[1] M.H. Marçal — Sobre a covariância das equações de Maxwell e sua aplicação ao estudo da reflexão e transmissão de modos em meios em movimento — Tese de Mestrado, DEEC, IST — 1984.

[2] M. Abreu Faro — On the transformation of electrodynamic constitutive and dispersion relations — Proc. Einstein Foundation International, vol. 1, nr. 1, 93-103 — 1983.

[3] C. Yeh — Reflection and transmission of electromagnetic waves by a moving dielectric medium —, J. Applied Physics, vol. 36, nr. 11, 3513-3517 — 1965.

[4] C. Moller — The Theory of Relativity — Clarendon Press, Oxford, 1972.

[5] L. Landau, E. Lifchitz — Théorie du Champ — Editions de la Paix, Moscou.

FORMATION OF DIFFUSION COATINGS ON IRON AND STEEL.
PART I: FORMATION PROCESSES

C. A. C. Sequeira and C. M. G. S. Nunes*
Laboratório de Electroquímica, Instituto Superior Técnico, Lisboa

ABSTRACT

This paper is primarily concerned with metallic diffusion coatings for the protection of iron and steel; special reference is made to the physico-chemical factors determining which metals are able to form diffusion coatings, the methods of application available, and the nature of the alloy coatings thus formed.

RESUMO

Estudam-se os recobrimentos por difusão usados na protecção do ferro e do aço. Nesta 1.ª parte, ocupamo-nos dos requisitos físico-químicos necessários para a sua formação, das técnicas de aplicação mais usadas e da natureza dos recobrimentos resultantes.

1. INTRODUCTION

The application of selected protective coatings enables iron and steel components to be used in many, otherwise prohibitively aggressive, environments. In this way the obvious advantages of these cheap unalloyed ferrous metals (for example, good mechanical properties, ease of fabrication, etc.) may be economically combined with the increased resistance, to corrosion heat and/or wear, endowed by such surface treatments.

Protective coatings may be classified as either metallic or non-metallic; the latter class can be further subdivided (for instance, organic and inorganic). The method of coating application is, in many cases, dependent on several factors; not only the type of coating but also the shape and size of the article to be protected, the manner of fabrication, the subsequent service conditions, etc.

Diffusion coatings are i) alloy coatings produced at high temperatures by the inward diffusion of the coating material into the base metal; and, or ii) composite electrodeposited coatings which are subsequently interdiffused by thermal treatments. However, the terminology "diffusion coating" has never been strictly defined[1]. The word diffusion may be defined as i) the spreading of a constituent in a gas, liquid or solid, tending to make the composition of all parts uniform; or ii) the spontaneous movement of atoms or molecules to new sites within a material; or, following the Shorter Oxford English Dictionary, iii) the phenomenon occurring when atoms of the same, or different, materials "intermingle". This effect, when considering the majority of metals, is only significant at relatively high temperatures (>300°C). Thus, diffusion coatings must pertain to a high-temperature process. The authors therefore consider that all metallic coatings formed at, or subsequently intentionally subjected to, a high temperature whereby an alloy-layer is formed, constitute a diffusion coating. This definition includes, for example, hot-dipping and cladding as methods of forming diffusion coatings, although in each case a significant proportion of the coating layer may be comprised of the relatively pure coating metal. However the use of a high temperature for the application of a metallic coating cannot be used as a definition in itself; the two-stage process of spray-fusing, particularly when applying refractory metals, cannot always be said to result in a diffusion coating.

The commonly available methods for the application of metallic coatings can be divided into two categories (a) low-temperature processes and (b) high-temperature processes, although there are certain two-stage techniques that combine both. Electrodeposition and metal spraying are examples of low-temperature methods. Diffusion coatings (for example, as produced by hot-dipping,

* Present address: Secção Autónoma de Ciência dos Materiais, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica.

Original recebido para publicação em 26/12/85.

vapour deposition, cementation, etc.) afford examples of coatings produced by the latter. Their outstanding characteristic is the metallurgical bond produced between the coating and the substrate by diffusion-alloying.

This paper discusses the physico-chemical requirements for the formation of diffusion coatings and the techniques used for that formation. Moreover, a brief analysis of the nature of the coatings, irrespective of the coating technique used, is presented.

2. REQUIREMENTS FOR THE FORMATION OF DIFFUSION COATINGS

Gorbunov[2] has summarized the conditions that are necessary to allow the formation of metallic diffusion coatings on iron. They are:

i) The atomic diameter of the coating metal must not exceed that of iron by more than 15-16 per cent.
ii) the coating metal must be soluble in iron at room and at higher temperatures.
iii) A metallic contact must be obtained between the substrate and the coating metal.

"Metallic contact" is not defined and as diffusion can take place between all phases the term *elemental contact* would seem to be more appropriate. A favourable size-factor ensures that diffusion is physically possible, but this in itself is notsufficient, even in the presence of a concentration gradient at the coating-substrate interface.

The driving force for diffusion is provided by the free energy of solution of the system. There are anomalies to the "size-factor rule" (c.f. size-factor vs. solubility) and as Rhines[3] states it is probable that a diffusion process can only affect any important changes in the

TABLE 1

Elements (metallic) that are known to form diffusion coatings on iron

Element	Size-Factor	Solubility (wt%)	
		Room Temp.	High Temp.
Aluminium	1.15	32	35
Antimony	1.17	7	8
Arsenic	1.01	5	7
Beryllium	0.91	4.5	6
Chromium	1.01	100	100
Cobalt	1.01	100	100
Copper	1.03	0.35	8
Gold	1.16	0.6	15
Manganese	0.95	100	100
Molybdenum	1.09	5	34
Nickel	1.00	100	100
Niobium	1.15	0.5	12
Rhenium	1.08	29	—
Tantalum	1.15	0.17	6.5
Tin	1.13	8	16
Titanium	1.18	3	6
Tungsten	1.10	8	33
Vanadium	1.05	100	100
Zinc	1.17	6	—

TABLE 2

Elements (metallic) that do not form diffusion coatings on iron (they are all insoluble in iron)

Element	Size-Factor
Barium	1.75
Bismuth	1.25
Cadmium	1.20
Caesium	2.10
Calcium	1.58
Lead	1.41
Lithium	1.23
Magnesium	1.29
Mercury	1.21
Potassium	1.86
Rubidium	1.96
Silver	1.16
Sodium	1.50
Strontium	1.73
Thallium	1.45

TABLE 3

Elements (metallic) where formation of diffusion coatings on iron is uncertain or unknown

Element	Size-Factor
Cerium	1.47
Gallium	0.98
Germanium	0.98
Hafnium	1.27
Indium	1.31
Iridium	1.09
Osmium	1.09
Palladium	1.11
Platinum	1.12
Ruthenium	1.07
Scandium	1.22
Uranium	1.12
Yttrium	1.46
Zirconium	1.26

physical characteristics of the bodies involved (i.e. a diffusion coating can be formed) where there exist, in the corresponding alloy system, either relatively broad ranges of solid solubility, or compounds, or both. A summary of information that relates to the formation of diffusion coatings on iron and steel is given in Tables 1-3.

Generally, the solubility of elements in iron increases with temperature, and this factor, together with the increasing equilibrium-defect concentration, ensures that the diffusivity also increases with temperature. The effect of temperature on solubility can also be compared with the difference of the coefficient of thermal expansion of the elements; a large value (e.g. aluminium) increases the size-factor with increase of temperature and can maintain the solubility essentially constant.

As the formation of diffusion coatings is usually carried out at high temperatures the relative values of the expansion coefficient can also determine the residual stress inherent in the surface of the coated article[4].

3. METHODS OF FORMATION OF DIFFUSION COATINGS

The formation of a diffusion coating requires elemental contact; such contact points are inhibited by oxide films, inclusions in the surface, surface debris, etc. Thorough cleaning of the surfaces to be coated is therefore essential and fluxes (or reducing agents) are often used for the removal of any surface contamination that may form before, or during, coating.

The surface profile can also affect the formation of diffusion coatings in several ways dependent on the method of application used. For example, a rough surface will decrease solid-solid diffusion; however, in solid--liquid diffusion elemental contact is assisted and generally a thicker, albeit less uniform, coating is formed. Likewise a surface which has been strained or worked (i.e. contains residual surface energy) reacts more vigorously. The surface preparation before formation of the coating can thus be seen to be an important factor.

It is convenient to discuss the techniques used for the formation of metallic diffusion coatings under three classifications:

i) Solid-solid diffusion.
ii) Diffusion between solid and liquid.
iii) Diffusion between solid and gas.

This classification does not define the mode of diffusion that occurs during the formation of the coating; for example, in hot-dip galvanizing the growth rate after the initial formation of the alloy-layer is dependant on diffusion in the solid state[5].

3.1 Solid-Solid Processes

This class includes cementation processes such as chromizing and sherardizing, cladding, and the annealing of electroplates, hot-dipped coatings, slurry or sprayed-metal coatings[6]. There is a great deal of work showing that certain metals can interdiffuse at temperatures below their melting points merely upon contact[7-12] (c.f. friction and pressure welding) and the importance of intimate contact between the two metals has been demonstrated. Rigg[10] found that diffusion of Zn & Fe, at temperatures below the melting point, occurred only at points where contact had been maintained. Masing[13] showed that increased pressure assisted alloying by bringing the metals into more intimate contact. Metallic compound formation obviously plays a role, and a certain amount of diffusion via non-equilibrium defects would also be expected in some cases particularly where there is a wide separation between the melting-point and the temperature of diffusion. In most cases, the cementing metal also has an appreciable vapour pressure at the process temperatures used, and it is probable that some metal transfer also occurs through the gaseous phase.

Cementation consists of heating the metal to be coated while in contact with the coating metal, usually in powdered form, to a temperature below the melting point of the more fusible of the two. An inert filler material (e.g. alumina) is added to the cementation mix to prevent any fusing of the powder; this allows higher operational temperatures and hence lower process times. The cementation process can be carried out in relatively simple plant but there is obviously a size limitation, and economically a large surface-area to weight ratio is desirable. Coatings of the higher melting-point metals can be obtained by cementation processes using "carrier formers" (activators), usually halide salts; these are more often used nowadays as they allow lower process temperatures. These techniques combine characteristics of both solid-solid and solid-gas methods and are discussed under the latter classification in this paper.

The other methods in this group are basically similar to the cementation process but involve, at least, two steps:

i) Contact of the coating metal with the base metal.
ii) Diffusion, by heat treatment (i.e. annealing) to obtain adhesion, and in some cases cohesion, by alloying[14].

Electrodeposition[15-19], metal-spraying[20-27], and physical vapour deposition[28] (see also Solid-Gas Processes) are coating methods in their own right. However heat treatment of such coatings is often used to obtain better adhesion[29] or different surface properties[30]. Slurry, or powder, coatings[31-36] [c.f. application of slip coat during enamelling[37]] and electrophoretic deposition[38-40] [sometimes supplemented by hydropulsing densification[41, 42]] are also used to some extent in order to apply a controlled, uniform, thickness of coating metal to the substrate; these have been developed basically for application to metal strip. The whole is then

compacted and heat treated under controlled conditions to obtain both adhesion and cohesion. In this respect Bullough[43] has presented singular results pertaining to the bonding of aluminium foil and powder to steel strip in that the bond was shown to be due to the formation of oxides rather than to intermetallic compounds (c.f. deposition of Cr/Cr_2O_3 coatings for tin-free steel).

Metal cladding[44] is similar to the process of veneering. Metal sheets can be successfully bonded together under the simultaneous influence of temperature and pressure. Alternatively a duplex ingot can be produced which is subsequently rolled or drawn down into the required form. The process is limited to those metals of similar rolling characteristics and the thickness of the coating is governed by the relative amounts of each metal and the amount of reduction received during processing. Advantages of this process are the excellent density obtained and the possibility of applying thick coatings.

3.2 Solid-Liquid Processes

The hot-dipping process is one of the oldest methods of applying metallic coatings to other metals. Essentially, it involves immersion of the metal to be coated in a bath of the molten coating metal. It is necessary that the two metals alloy with each other for the successful production of a hot-dipped coating. In this manner, complete initial wetting of the surface of the base metal is ensured which maintains uniformity of the coating; furthermore, as a result of alloying, the adhering film of molten metal solidifies without showing any tendency to coalesce into globules which would give rise to undersirable discontinuities in the coating. In most commercial processes (e.g. coating of aluminium, tin, zinc) alloying proceeds readily, but although there is no alloying between lead and iron, hot-dipped coatings can be produced by adding a mutual alloying element (e.g. tin) either to the bath or to the surface of the substrate metal.

The formation of an alloy-layer on the immersed surface begins as soon as the surface reaches a temperature high enough to allow diffusion to occur; this temperature may be below the liquidus temperature. The rate of formation of the alloy-layer under a given set of conditions (e.g. alloying elements, surface profile, heat capacity of the substrate) is a function of the time and temperature of immersion.

On removal from the hot-dipping bath a film of liquid metal is withdrawn on the alloyed surface. Hrbek[45] has related the physical parameters of the process, with the coating thickness, by

$$h = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{W\eta}{Dg}}$$

where h is the thickness (μm)

W is the withdrawal rate (cm. sec^{-1})
D is the density
η is th viscosity

This outer layer, of essentially pure metal, can be reduced in thickness, while still liquid, by various methods depending on the type of article.

Hot-dipping is technologically (and economically) limited to metals of relatively low melting point, for instance zinc, tin, and lead alloys, and to a certain extent aluminium coatings. The equipment required for the process is mainly dependent on the form of article to be coated (i.e. sheet, wire, etc.); it is however also affected by the type of coating required. Solid-liquid processes also involve dipless metallizing coatings[46].

3.3 Solid-Gas Processes

Coatings produced by the reaction of the solid metal substrate with a gas can be considered in two groups[28, 47-54]:

i) Physical vapour deposition [e.g. thermal evaporation[55, 56], cathode sputtering[57]].
ii) Chemical vapour deposition[58].

The temperatures commonly employed in physical vapour deposition generally preclude the possibility of extensive solid-state diffusion[57, 59].

The rections of chemical vapour deposition can be effected in several ways:

i) Thermal decomposition or pyrolysis[60].
ii) Hydrogen reduction.
iii) Reduction with metal vapour.
iv) Reaction with the substrate.

The substrate may also enter into the reaction in various ways:

i) Acting as a reducing agent for a metal halide.
ii) Acting catalytically on the deposition reaction.
iii) Dissolving the coating metal to form a solid solution or compound.

Coatings formed by chemical vapour deposition are produced by the pack, fluidized-bed[61, 62], and vapour-streaming methods. Pack cementation techniques have been discussed extensively by Aves and Ecord[63]. The basic metal is packed into a powdered mixture composed of the metal to be diffused, an inert filler, and an activator (usually a halide salt). The use of an activator permits a lower temperature to be used than would otherwise be required by a conventional cementation process. The sealed pack is then held at a given temperature in a furnace for a definite time. Parts to be coated by the fluidized-bed method are suspended in a bed of the coating metal which is fluidized by a halogen-gas stream mixed with an inert carrier gas. This is similar to the

flowing gaseous methods where the gaseous metal halide (of the coating metal) is streamed over the metal to be coated.

Salt baths[64] have also been used for the formation of diffusion coatings; these contain the coating-metal halide together with a salt mix which is fused at the process temperature. Although allowing extreme operational flexibility a serious drawback to its use is the thermal shock received by the component to be coated[2]. This could cause distortion on entry to the bath, and spalling of the coating on with-drawal. This method has been extended by the "electrolytic metalliding" process[65] utilising molten fluorides; deposition, and diffusion-alloying, occur at the cathode.

Most of the methods of application of metallic coatings are summarized in Table 4. The method used has a marked influence on the nature of the coating; its thickness, composition, uniformity, continuity, etc., are all affected, likewise protective quality, appearance and cost.

These aspects, particularly those concerned with the nature of the coating, are briefly discussed in the following section.

4. NATURE OF THE COATINGS

All diffusion coatings, irrespective of the coating technique, are characterized by the existence of an alloy-layer; in many cases this is comprised of several discrete layers[66]. The extent of alloying is dependent on the coating process, and the precise nature of this layer is discussed later. In addition, part of the coating may be of the unalloyed coating metal (e.g. as obtained by conventional hot-dip processes). The properties of the coating will therefore be a complex function controlled by the extent and individual properties of the discrete layers and their interfaces.

A cementation coating is a surface alloy-layer of the basis and coating metals: it is, in most respects, comparable to the alloy-layer of a hot-dipped or annealed coating of the same system. Usually cementation coatings because of their alloy character are harder and less ductile than pure metal coatings; they are usually of a dull appearance occasioned by the relatively rough surface produced by the process conditions. Coatings produced from the other solid-solid methods also exhibit

TABLE 4

Summary of methods for the application of metal coatings

Method	Comments	Thickness (mils)
Electrodeposition	Fairly uniform in composition with the exception of some alloys where diffusion at the electrode surface can result in the deposition of different phases. These coatings are relatively thin, and often porous and under stress; they are deposited by discharge from electrolytes. e.g. Cd, Cu, Cr, Ni, Sn, Zn, Ag, Au, etc.	<0.01-10
Hot-Dipping	Relatively thick coatings, with good coverage, that can be obtained fairly rapidly. The method is limited to certain metals and the coating tends to be porous or discontinuous if <0.001 in. e.g. Al, Pb, Sn, Zn.	1-5
Cementation	Good uniformity and close dimensional tolerance can be obtained although coatings tend to be slightly thinner than other diffusion methods. There is a limitation on size of article and the coating tends to be slightly harder, but more brittle, because of its alloy nature. e.g. Al, Cr, Zn, etc.	0.2-3
Cladding	Mechanical pressure-welding process limited to rolled or drawn articles. e.g. Al, brass, etc.	5-10% of substrate
Metal Spraying	The surface of the coating tends to be rough, porous, and often contains marked amounts of oxide. The composition of the coatings is fairly uniform and can be controlled by selection of the raw materials. Thick coatings, with good coverage, can be obtained by a skilled operator. e.g. Al, Zn, stainless steel, etc.	3-15
Physical Vapour Deposition	The method has poor throwing power but can be used for production of decorative electronic and optical coatings. The main advantage is that all solid elements and thermally stable compounds can be deposited in this way.	0.2-10
Chemical Vapour Deposition	The method has very good throwing power and the coatings are often alloyed to the substrate and show good adhesion, e.g. Cr, Mo, Ni, V, etc.	0.2-10

an alloy-layer but often to a lesser degree and subject to the simultaneous influence of other factors. In addition to an inner alloy-layer, these coatings also have an outer layer of pure coating metal. Hot-dipped coatings are similar in this respect but the outer layer is generally contaminated with traces of the substrate, an unavoidable consequence of the mutual alloying action.

Diffusion can result in the presence of voids and porosity[67]. There are, however, instances where inherent porosity (e.g. the formation of a diffusion coating on a sintered-metal substrate) has been decreased by the formation of a diffusion coating. Some metals are sensitive to non-metallic impurities in that they are hardened and embrittled by small amounts of carbon, oxygen and nitrogen, etc. The formation of coumpounds with these elements during diffusion can result in a poorly bonded interlayer, a hard or brittle layer, or even a barrier to diffusion. As these elements are present in the basis metal and sometimes in the process atmosphere, diffusion coatings frequently exhibit such effects unless special precautions are observed. Some of these properties can, in fact, be used to good purpose. Because of interdiffusion the substrate metal can affect the coating markedly; alloying elements (as well as non-metallic impurities), in either the substrate or coating metal can have a significant influence upon the rate of diffusion and structure of the coating. In this respect, coatings composed of solid-solution series are likely to be more ductile than those including brittle intermetallic compounds.

Generally, there is a measurable dimensional change in the coated article, the amount and direction being dependent on the type and extent of the coating reactions. The thickness of alloy-layer can usually be expressed as a function of time and temperature although this may not always be readily apparent, for example, in hot-dipped coatings where crystallites may become detached from the alloy-layer and lost in the bath of the molten coating metal.

The presence of internal stresses in coatings is of importance bacause of their effect on its service life (e.g. corrosion resistance, fatigue properties)[68]. Stresses may arise from:

i) Thermal stresses induced at temperatures other than the coating temperature and if the coating and substrate have different coefficients of expansion.
ii) Diffusion stresses leading to volume changes.
iii) Anisotropy in the system.
iv) Surface tension effects caused by the existence of preferential substrate sites.
v) Conversion stresses which may develop when the system is taken through a phase-transition temperature.
vi) Lattice-misfit stresses caused by epitaxial growth (c.f. stresses from anisotropy), occlusions or hydrogen absorbed in the lattice.

In many instances, the process temperature may be sufficiently high to permit stress relief although the effect of stress may be reflected in the coating structure (e.g. columnar growth). Thick coatings often have a strong tendency to crack particularly at corners because of the stress introduced during coating formation (c.f. oxidation of metals, electrodeposition of metals). Lack of space does not allow a further analysis of this subject. Supplemented information is provided in Part II of this work.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to Sequeira's wife, Maria Elisa, for her typing of the manuscript and drawing of the tables.

REFERENCES

1. Metals Handbook, 8th Edition, American Society of Metals, (1961).
2. N.S. Gorbunov, "Diffusion Coatings on Iron and Steel", Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow (1958) and Washington D.C. (1960).
3. F.N. Rhines, "Surface Treatment of Metals", American Society of Metals, p. 122 (1941).
4. C.P. Taparia, Corros. Maint., *5*[(2)], 173 (1982).
5. B. Tolkmit, Metalloberfläche, *36*[(4)], 156 (1982).
6. B. Noiri, Ph. D. Thesis, pp. 120, University of Orleans (1981).
7. M. Faraday and J.J. Stodart, Quart. J. Science, *9*, 319 (1820).
8. W. Spring, Z. Phys. Chem. *15*, 65 (1894).
9. S.L. Hoyt, Trans. A.I.M.E., *83*, 552 (1929).
10. G. Rigg, J. Inst. Met., *54*, 183 (1934).
11. R.F. Mehl, Trans. A.I.M.E., *122*, 11 (1936).
12. M.F. Galis, Ph. D. Thesis, pp. 135, University Louis Pasteur (1982).
13. G. Masing, Z. Anorg. Allg. Chem., *62*, 265 (1909).
14. E.G. Ivanov and V.A. Vygriyanov, Protective Coatings for Metals, *15*, 58 (1981).
15. A.T. Vagramyan and Z.A. Soloveva, "Technology of Electrodeposition", Draper, London (1961).
16. R. Suchentrunk and H. Tippman, Galvanotechnik, *73*[(1)], 2 (1982).
17. P. Laperrousaz, Usine Nouv., *41*, 140 (1982).
18. P. Stirling, Eng. Mater. Des., *26*[(10)], 30 (1982).
19. Q.-X. Qin and M. Skyllas-Kazacos, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *168*[(1-2)], 193 (1984).
20. W.E. Ballard, "Metal Spraying and the Flame Deposition of Ceramics and Plastics", Griffin, London (1963).
21. M.L. Thorpe, 10th International Thermal Spraying Conference, Proc. Conf., p. 168, Verlag, West Germany (1983).
22. S. Wiktorek, Coated Metals, Proc. Conf., Australasian Institute of Metals, p. 199, Wollongong, Australia (1983).
23. W.C. Cochran, Met. Prog., *122*[(8)], 37 (1982).
24. Ind. Heat., *50*[(1)], 28 (1983).
25. J.H. Payne, Design with Thermal Spraying in the 80s, Proc. Conf., pp. 4, Assoc. of Metal Sprayers, Walsall, England (1982).
26. H.S. Campbell and C.A. Robiette, Anti-Corros. Methods Mater., *29*[(8)], 10 (1982).
27. R.A. Sulit, H.H.J. Vandervelt and V.D. Schaper, Tri-Service Conference on Corrosion, Proc. Conf., AFWAL-TR-81-4019, vol. 1, 89, Ohio, U.S.A. (1980).

28. C.F. Powell, J.H. Oxley and J.M. Blocher, "Vapour Deposition", John Wiley & Sons Inc., New York (1966).
29. L. Domnikov, Met. Fin., *62*, 61 (1964).
30. S.E. Hadden, J.I.S.I., *171*, 121 (1952).
31. British Patent. 1, 016, 066 (January 1966).
32. T.A. Canning, I. Davies and W.M. Gibbon, J.I.S.I., *205*, 848 (1967).
33. Kawasaki Steel Corp. Patent no. JAJ8325492-Kokai, Japan (August 1981).
34. E.G. Ivanov, Zashch Pokrytiya Met., *15*, 8 (1981).
35. Sekisui Kagaka Kogy. patent no. JAJ81111070-Kokai, Japan (February 1980).
36. A.S. Batankin, S.S. Bashlykov, V.N. Bazanov and Moscow Engineering Physics Institute Patent no. SV1041215A, USSR (February 1982).
37. W.N. Harrison, J.C. Richmond, J.W. Pitts and S.C. Brenner, J. Am. Ceram. Soc., *35*, 113 (1952).
38. D.R. Brown and A.E. Jackson, Sheet metal Ind., *39*, 249 (1962).
39. V.N. Polyakov, M.N. Lobashev and V.B. Yakovley, Poroshk. Metall., *4*, 36 (1983).
40. V.N. Polyakov, L.S. Saakyan and E.A. Savchenkov, Sov. Powder Metall. Met. Ceram., *21*(4), 311 (1982).
41. V.N. Polyakov, Korroz. Zashch, *8*, 21 (1982).
42. V.N. Polyakov, L.S. Saakyan and E.A. Savchenkov, Poroshk. Metall., *4*, 65 (1982).
43. W. Bullough, J.I.S.I., *205*, 6 (1967).
44. T. Sheppard and M.G. Brooks, Metallurgia, *75*, 145 (1967).
45. A. Hrbek, Met. Fin. J., *80*, 289 (1961).
46. T. Bostroem, Off. gaz., Patent no. US4352838, U.S.A. (April 1980).
47. J. Ordines and D. Durand, Galvano Organo, 337 (1983).
48. McDonell Douglas Corp., Mo. 63166, pp. 6, St. Louis, U.S.A. (1982).
49. T. Smith, Anti-Corros. Methods Mater., *29*(6), 14 (1982).
50. P. Stirling, Eng. Mater. Des., *26*(10), 30 (1982).
51. d. Grasme, Metall, *35*(10), 995 (1981).
52. Engineer, *258* (6672), 37 (1984).
53. V.I. Chermoivanov and E.S. Karakozov, Svar. Proizvod., *2*, 10 (1984).
54. B.K. Agrawal, Trans. japan. Inst. Metals, *22*(1), 57 (1981).
55. National Materials Advisory Board, National Academy of Sciences, pp. 104, Washington (1983).
56. C.A. Mayer, Weld. Des. Fabr., *56*(3), 35 (1983).
57. N.A.G. Ahmed and D.G. Teer, Plasmas and Cathodic Sputtering, Fourth International Colloquium, Proc. Conf., p. 191, Société Française du Vide, Paris (1982).
58. G. Pradel and E. Buchwald, Neue Hütte, *28*(2), 54 (1983).
59. C.A. Smith, Chart. Mech. Eng., *30*(1), 38 (1983).
60. A.V. Nikonchik, G.M. Levchenko, T.S. Prityitskaya, L.V. Gaponik and S.V. Sviridov, Metallurgiya, *16*, 40 (1982).
61. J. Ross, J. Mater. Prot., *3* , 25 (1964).
62. J.M. Gunderson and C.A. Krier, The Electrochemical Society, Inc., Chicago, *5*, (J-5) (1967).
63. W.L. Aves and G.M. Ecord, Proc. Am. Electropl. Soc., *51*, 39 (1965).
64. L.E. Campbell, V.D. Barth, R.F. Hoeckelman and B.W. Gonser, J. Electrochem. Soc., *96*, 262 (1949) and Steel, *125*, 90 (1949).
65. N.C. Cook, Protection Against Corrosion by Metal Finishing-Basle, p. 151 (1966) and Mat. Engng., *66*, 19 (1967).
66. V.N. Polyakov, Fiz. Khim. Obrab. Mater., *4*, 86 (1981).
67. V.N. Polyakov, L.S. Saakiyan and A.N. Lyubimov, Korroz. Zashch, *2*, 21 (1981).
68. K. Hoffer, Aluminium, *60*2, 113 (1984).

THE DISPERSION EQUATION FOR ELECTROSTATIC WAVES IN A BEAM-PLASMA SYSTEM IMMERSED IN AN INHOMOGENEOUS MAGNETIC FIELD

C.A.F. Varandas and **J.A.C. Cabral**
Centro de Electrodinâmica — Complexo Interdisciplinar

ABSTRACT

The dispersion equation for electrostatic waves in an inhomogeneous beam-plasma system is deduced, in the WKB approximation.

1. INTRODUCTION

The study of wave propagation in inhomogeneous media has great scientific interest because, among other reasons, inhomogeneities are very commom in natural as well as in laboratory plasmas. These inhomogeneities can be due to gradients of the plasma density and temperature and/or of the confining magnetic field.

In this work we derive the dispersion equation for electrostatic waves propagating in a beam-plasma system immersed in a practically axial and slowly varying (in z) magnetic field. The beam-plasma interaction was one of the first subjects to be studied in Plasma Physics[1, 2, 3]. Recently the interest in this study results from the possibility of explaining some effects that occur in fusion devices[4 to 7] and in ionospheric and magnetospheric research[8]. In Section II we deduce the dispersion equation for a general stratified medium, defined by its dielectric tensor. In Section III we obtain the dielectric tensor and the dispersion equation for the stratified beam-plasma system and we analyse a typical dispersion diagram.

2. DISPERSION EQUATION FOR ELECTROSTATIC WAVES PROPAGATING IN A STRATIFIED MEDIUM FILLING A CYLINDRICAL WAVEGUIDE

The evolution of the electric potential of electrostatic waves, propagating in a stratified (in z) medium[9] filling a cylindrical waveguide, is governed by the Maxwell equation

$$\nabla \cdot (\epsilon \cdot \nabla \Phi) = 0 \tag{1}$$

where $\underset{\sim}{\epsilon}$ is the dielectric tensor of the medium.

To solve this equation, in cylindrical coordinates, we write $\underset{\sim}{\epsilon}$ under the form[9]

$$\underset{\sim}{\epsilon} = \epsilon_o \begin{vmatrix} \epsilon_{rr}(z) & \epsilon_{r\varphi}(z) & 0 \\ -\epsilon_{r\varphi}(z) & \epsilon_{rr}(z) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz}(z) \end{vmatrix} \tag{2}$$

that we will justifify later, and we assume solutions of the form

$$\Phi(r, \varphi, z, t) = R(r)\, Z(z) \exp(-jm\varphi) \exp(j\omega t) \tag{3}$$

leading to the following differential equations

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d^2R(r)}{dr^2} - \left(\frac{m}{r}\right)^2 + \frac{1}{r} \frac{1}{R(r)} \frac{dR(r)}{dr} = -p^2 \tag{4}$$

$$\frac{\epsilon_{zz}(z)}{\epsilon_{rr}(z)} \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2Z(z)}{dz^2} + \frac{1}{\epsilon_{rr}(z)} \frac{d\epsilon_{zz}(z)}{dz} \frac{1}{Z(z)} \frac{dZ(z)}{dz} = p^2 \tag{5}$$

where p is a separation constant that, as we will see later, represents the transverse wave number.

Equation (4) has the general solution

$$R(r) = R_o\, J_m(pr) + R_1\, N_m(pr) \tag{6}$$

Original recebido para publicação em 5/3/86.

where R_o and R_1 are integration constants and $J_m(pr)$ and $N_m(pr)$ are the m-order Bessel functions of first and second kind, respectively. In our case, $R_1 = 0$, since the electric potential must be finite for $r = 0$, and

$$p = \frac{p_{m\upsilon}}{a} \tag{7}$$

where $p_{m\upsilon}$ is the υth zero of $J_m(pr)$, since the electric potential must vanish at the perfectly conducting wall of the cylindrical waveguide ($r = a$).

Equation (5), if we assume that

$$\left| \frac{d\epsilon_{zz}(z)}{dz} \frac{dZ(z)}{dz} \right| << \left| \epsilon_{zz}(z) \frac{d^2Z(z)}{dz^2} \right| \tag{8}$$

can be written under the form

$$\frac{d^2Z(z)}{dz^2} + k^2(z)\, Z(z) = 0 \tag{9}$$

where

$$k^2(z) = -p^2 \frac{\epsilon_{rr}(z)}{\epsilon_{zz}(z)} \tag{10}$$

is the dispersion equation for electrostatic waves propagating in a stratified medium, filling a cylindrical waveguide.

In the WKB approximation, we can consider zero order

$$Z(z) = Z_o \exp\left[-\int^z k(z)\, dz\right] \tag{11}$$

and first order

$$Z(z) = Z_o\, [k(z)]^{-1/2} \exp\left[-\int^z k(z)\, dz\right] \tag{12}$$

solutions of equation (9). These two solutions represent waves propagating in the positive z-direction, with axially varying wave number and either constant amplitude (zero order solution) or variable amplitude (first order solution). In both cases, the term $-\int^z k(z)\, dz$ constitutes, what is sometimes called, the phase memory concept[10].

3. THE BEAM-PLASMA SYSTEM

The beam-plasma system (Fig. 1) consists of a cylindrical waveguide, filled with a noble gas at low pressure ($p \simeq 10^{-3}$ Torr). An electron gun continuously injects a beam that creates the plasma by inelastic collisions with the neutral gas atoms. The plasma is confined by a magnetic field that, in this work, we suppose that varies along the system's axis. The Maxwell equations lead to the following radial and axial components of the B-field[11]

$$B^r(r, z) = -\frac{r}{2} \frac{d B_{ax}(z)}{dz} \tag{13}$$

$$B^z(r, z) = B_{ax}(z) - \frac{r^2}{4} \frac{d^2 B_{ax}(z)}{dz^2} \tag{14}$$

These expressions were obtained, for small values of r, assuming azymuthal symetry and neglecting the electric current density in the plasma. When the magnetic field varies slowly on the system's axis [$B_{ax}(z)$], we conclude that the radial component $B^r(r,z)$ is neglegible and the axial component $B^z(r,z)$ is practically equal to $B_{ax}(z)$. In these conditions, the beam-plasma system can be considered as a stratified medium.

3.1 The dielectric tensor

The dielectric tensor of the beam-plasma system is defined by[12]

$$\vec{J} + \epsilon_o \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \epsilon \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{15}$$

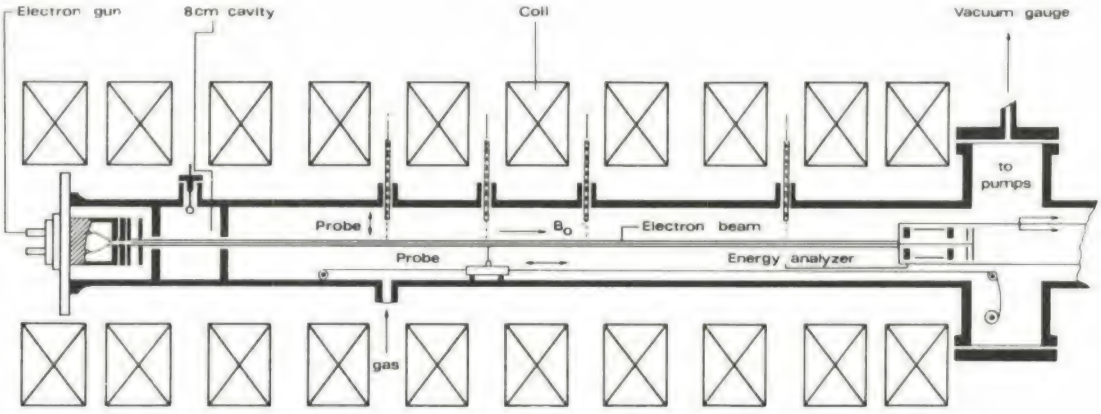


Fig. 1 Schematic of an experimental beam-plasma system

where

$$\vec{J} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} q_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} \tag{16}$$

is the electric current density. In this equation q_α is the charge, n_α is the density and $\vec{v}_\alpha$ is the velocity of the particles of species α (electrons and ions of the plasma, electrons of the beam).

Assuming that the beam-plasma system can be considered as cold (the phase velocity of the wave is much greater than the thermal velocities) and as collisionless (the wave frequency is much greater than the collision frequencies), the movement of each species of charged particles is governed by[13]

$$m_{\alpha} \frac{d\vec{v}_{\alpha}}{dt} = q_{\alpha} (\vec{E} + \vec{v}_{\alpha} \times \vec{B}) \tag{17}$$

The system of equations (15) to (17) can easily be solved by a linearization procedure: (i) we consider that each dependent variable s (z, t) is separated into two parts: an equilibrium part $s_o(z)$ that expresses its state in the absence of oscillations, and a perturbation part $s_1(z, t)$; (ii) we neglect the second order terms, assuming that the oscillation amplitude is small.

Considering an uniform neutral plasma and the ions as an immobile background of positive charge ensuring overall charge neutrality, we have the following fields

$$\vec{E} = \vec{E}_1 = -\nabla \Phi_1 \tag{18}$$

$$\vec{B} = \vec{B}_o = B_{ax}(z)\, \vec{u}_z \tag{19}$$

and we can write

$$\begin{aligned} n_{ep} &= n_{op} + n_{1p} & n_{ip} &= n_{op} + n_{ob} \\ \vec{v}_{ep} &= \vec{v}_{1p} & \vec{v}_{ip} &= 0 \end{aligned} \tag{20}$$

for the plasma ions and electrons and

$$\begin{aligned} n_{eb} &= n_{ob} + n_{1b} \\ \vec{v}_{eb} &= \vec{v}_{ob} + \vec{v}_{1b} \end{aligned} \tag{21}$$

for the beam electrons.

The linearization of equation (17) leads to

$$m \frac{\partial \vec{v}_{1p}}{\partial t} = -e\, (\vec{E}_1 + B_{ax}(z)\, \vec{v}_{1p} \times \vec{u}_z) \tag{22}$$

for the plasma electrons and to

$$m \left(\frac{\partial \vec{v}_{1b}}{\partial t} + v_{ob} \frac{\partial \vec{v}_{1b}}{\partial z}\right) = -e\, (\vec{E}_1 + B_{ax}(z)\, \vec{v}_{1b} \times \vec{u}_z) \tag{23}$$

for the beam electrons.

Equations (22) and (23) can be solved, in cylindrical coordinates, assuming solutions of the form giving by expression (3), leading to the following components of the velocities $\vec{v}_{1p}$ and $\vec{v}_{1b}$

$$v^r_{1p} = \frac{e}{m} \frac{j\omega E^r_1 - \omega_{ce}(z)\, E^{\varphi}_1}{\omega^2 - \omega^2_{ce}(z)} \tag{24}$$

$$v^{\varphi}_{1p} = \frac{e}{m} \frac{\omega_{ce}\, E^r_1 + j\omega E^{\varphi}_1}{\omega^2 - \omega^2_{ce}(z)} \tag{25}$$

$$v^z_{1p} = \frac{e}{m} \frac{1}{j\omega} E^z_1 \tag{26}$$

$$v^r_{1b} = \frac{e}{m} \frac{j\Omega E^r_1 - \omega_{ce}(z)\, E^{\varphi}_1}{\Omega^2 - \omega^2_{ce}(z)} \tag{27}$$

$$v^{\varphi}_{1b} = \frac{e}{m} \frac{\omega_{ce} E^r_1 + j\Omega E^{\varphi}_1}{\Omega^2 - \omega^2_{ce}(z)} \tag{28}$$

$$v^z_{1b} = \frac{e}{m} \frac{1}{j\Omega} E^r_1 \tag{29}$$

where

$$\Omega = \omega - j v_{ob} \frac{1}{Z(z)} \frac{d\, Z(z)}{dz} \tag{30}$$

The linearized current density is

$$\vec{J} = -e\, (n_{op}\, \vec{v}_{1p} + n_{ob}\, \vec{v}_{1b} + n_{1b}\, \vec{v}_{ob}) \tag{31}$$

where we neglect the second order terms $n_{1p}\, \vec{v}_{1p}$ and $n_{1b}\, \vec{v}_{1b}$. From the beam continuity equation

$$\nabla \cdot (n_{ob}\, \vec{v}_{1b} + n_{1b}\, \vec{v}_{ob}) + \frac{\partial n_{1b}}{\partial t} = 0 \tag{32}$$

we can calculate n_{1b}

$$n_{1b} = \frac{-n_{ob} \dfrac{1}{Z(z)} \dfrac{d\, Z(z)}{dz}}{j\Omega} v_{ob} \tag{33}$$

Substitution of expressions (24) to (33) into equation (15) leads to the following results

$$\epsilon_{rr} = \epsilon_{\varphi\varphi} = 1 - \frac{\omega^2_{pe}(z)}{\omega^2 - \omega^2_{ce}(z)} - \frac{\omega^2_{pb}}{\Omega^2 - \omega^2_{ce}(z)} \tag{34}$$

$$\epsilon_{r\varphi} = -\epsilon_{\varphi r} = j \frac{\omega_{ce}(z)}{\omega} \frac{\omega^2_{pe}(z)}{\omega^2_{ce}(z) - \omega^2} + j \frac{\omega_{ce}(z)}{\Omega} \frac{\omega^2_{pb}}{\omega^2_{ce}(z) - \Omega^2} \tag{35}$$

$$\epsilon_{zz} = 1 - \frac{\omega_{pe}^2(z)}{\omega^2} - \frac{\omega_{pb}^2}{\Omega^2} \tag{36}$$

$$\epsilon_{rz} = \epsilon_{zr} = \epsilon_{z\varphi} = \epsilon_{\varphi z} = 0 \tag{37}$$

where $\omega_{pe}(z)/2\pi$ is the local electron plasma frequency, $\omega_{pb}/2\pi$ is the beam plasma frequency and $\omega_{ce}(z)/2\pi$ is the local electron cyclotron frequency.

From these results we conclude that the dielectric tensor of a stratified medium assumes indeed the form given by expression (2).

3.2 The dispersion equation

Substitution of expressions (34) and (36) into equation (10) leads to

$$p^2 \left[1 - \frac{\omega_{pb}^2}{\Omega^2 - \omega_{ce}^2(z)} - \frac{\omega_{pe}^2(z)}{\omega^2 - \omega_{ce}^2(z)} \right] + k^2(z) \left[1 - \frac{\omega_{pb}^2}{\Omega^2} - \frac{\omega_{pe}^2(z)}{\omega^2} \right] = 0 \tag{38}$$

that is the dispersion relation for electrostatic waves in a beam-plasma system in a practically axial and slowly varying magnetic field. Equation (38) was obtained with the first order WKB solution and is only valid when both[10]

$$\frac{3}{4} \left(\frac{1}{k^2(z)} \frac{dk(z)}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{1}{k^3(z)} \frac{d^2k(z)}{dz^2} \ll 1 \tag{39}$$

and condition (8) are satisfied. For the zero order WKB solution,

$$\Omega \simeq \omega - k(z) v_{ob} \tag{40}$$

and the dispersion equation is simplified to

$$p^2 \left[1 - \frac{\omega_{pb}^2}{(\omega - k(z)v_{ob})^2 - \omega_{ce}^2(z)} - \frac{\omega_{pe}^2(z)}{\omega^2 - \omega_{ce}^2(z)} \right] + k^2(z) \left[1 - \frac{\omega_{pb}^2}{(\omega - k(z)v_{ob})^2} - \frac{\omega_{pe}^2(z)}{\omega^2} \right] = 0 \tag{41}$$

When the magnetic field is homogeneous, this equation reduces to the well known electrostatic dispersion equation for the beam-plasma system[12, 14].

$$p^2 \left[1 - \frac{\omega_{pb}^2}{(\omega - kv_{ob})^2 - \omega_{ce}^2} - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2 - \omega_{ce}^2} \right] + k^2 \left[1 - \frac{\omega_{pb}^2}{(\omega - kv_{ob})^2} - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \right] = 0 \tag{42}$$

3.3 The dispersion diagram

Fig. 2 shows the dispersion diagram for a set of parameters similar to those experimentally determined and referred to in our former publications[15]. For the construction of the diagram, equation (42) was numerically solved twice, giving either complex-ω as a function of real-k or complex-k for real-ω. In Fig. 2 we can recognize the electron plasma (a) and cyclotron (b) branches of the plasma alone [$\omega_{pb} = 0$ in equation (42)] and the two space-charge waves (d and e) and the two cyclotron waves (c and f) of the electron beam [$\omega_{pe} = 0$ in equation (42)][12]. The complete dispersion diagram presents two zones of evanescence (5 and 6), resulting from the interaction between the plasma cyclotron branch and the beam fast waves, and four instability zones (1 to 4), resulting from the coupling between the plasma modes and the beam slow waves. The strongest instability is the absolute electron cyclotron instability (1). There are another absolute cyclotron instability (2), developing at higher k-values, and two convective electron plasma instabilities (3 and 4).

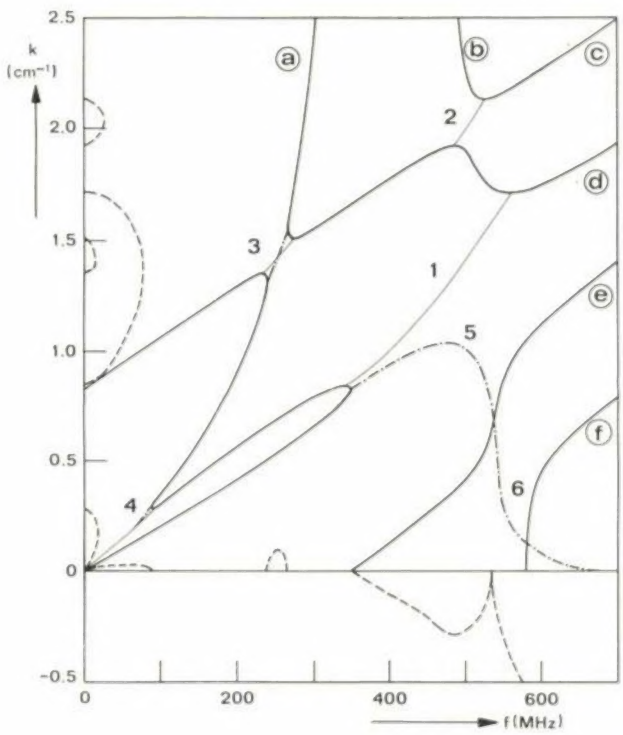


Fig. 2 Dispersion diagram of the beam-plasma system. Parameters: $p = 1.0\,cm^{-1}$, $f_{ce} = 350\,MHz$, $f_{pe} = 450\,MHz$, $f_{pb} = 100\,MHz$, $v_b = 2.65 \times 10^9\,cm\ s^{-1}$. Solid line represents branches of reak-ω, real-k solutions; (i) real-k analysis: Thin solid line is ω_r and dash-dash line is $-\omega_i$; (ii) real-ω analysis: Dot-dash is k_r and dash-dash line is k_i.

REFERENCES

1. LANGMUIR I. (1925) Phys. Rev. 26, 585.
2. PENNING F. (1926) Physica 6, 241.
3. LANGMUIR I. and TONKS L. (1929) Phys. Rev. 33, 195.
4. SPONG D.A., CLARKE J.F. and ROME S.A. (1974) Nuclear Fusion 14, 397.
5. YAMADA M., SEILER S., HENDEL H.W. and IKEZI H. (1976) Phys. Rev. Lett. 36, 319.
6. TANG W.M. (1978) Nuclear Fusion 18, 1089.
7. OKUDA H., HORTON R., ONO M. and WONG K.L. (1985) The Physics of Fuids 28, 3365.
8. CUPERMAN S., ROTH I. and BERNSTEIN W. (1976) J. Plasma Physics 15, 309.
9. BREKHOVSKIKH L.M. (1980) "Waves in Layred Media", Academic Press, London.
10. BUDDEN K.G. (1966) "Radio Waves in the Ionosphere", Cambridge University Press.
11. VARANDAS C.A.F. (1983) "The Electron Cyclotron Instability of a Beam-Plasma System In Inhomogeneous Magnetic Fields", Ph. D. Thesis, Lisboa Technical University.
12. TRIVELPIECE A.W. (1967) "Slow Waves Propagation in Plasma Waveguides", San Francisco Press.
13. CHEN F.F. (1974) "Introduction to Plasma Physics", Plenum Press, New York.
14. BRIGGS W.J. (1964) "Electron Stream Interaction with Plasmas", Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, Mass.
15. CABRAL J.A.C. (1976) Plasma Physics 18, 719.

SAGRES

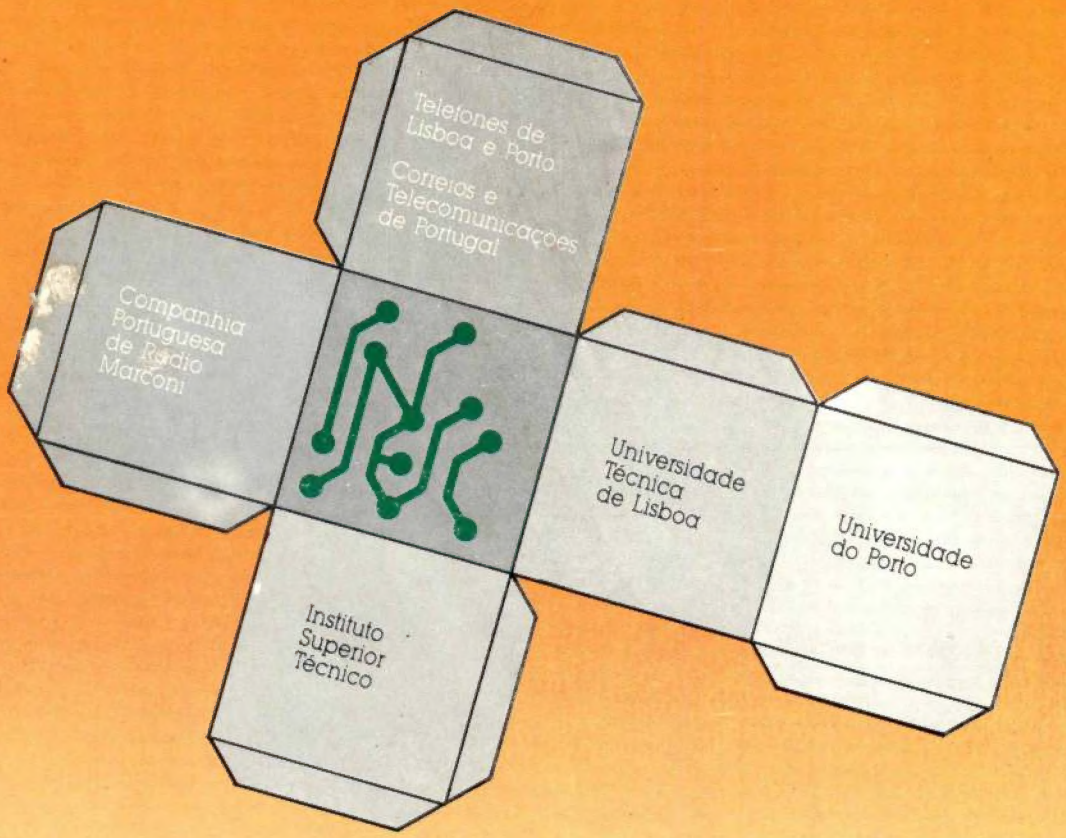
A NOSSA CERVEJA DE SEMPRE

Cerveja Sagres.

Hoje e sempre, a mesma qualidade, o mesmo sabor, a mesma frescura.

Prazer intacto, relação viva e a mesma verdade ao longo dos anos.

Cerveja Sagres. A nossa cerveja de sempre.



ELENA

O ESCRITÓRIO ELECTRÓNICO PARA PORTUGAL

INESC
Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores